

明細書

Cu 合金およびその製造方法

5 技術分野

本発明は、Pb、Cd、Be等の環境に悪影響を及ぼす元素を用いないCu合金およびその製造方法に関する。このCu合金の用途としては、電気電子部品、安全工具などが挙げられる。

電気電子部品としては下記のもものが挙げられる。エレクトロニクス分野ではパソコン用コネクタ、半導体ソケット、光ピックアップ、同軸コネクタ、ICチェッカーピンなどが挙げられる。コミュニケーション分野では携帯電話部品（コネクタ、バッテリー端子、アンテナ部品）、海底中継器筐体、交換機用コネクタなどが挙げられる。自動車分野ではリレー、各種スイッチ、マイクロモータ、ダイヤフラム、各種端子類などの種々の電装部品が挙げられる。航空・宇宙分野では航空機用ランディングギアなどが挙げられる。医療・分析機器分野では医療用コネクタ、産業用コネクタなどが挙げられる。家電分野ではエアコン等家電用リレー、ゲーム機用光ピックアップ、カードメディアコネクタなどが挙げられる。

安全工具としては、例えば、弾薬庫や炭坑等、火花から引火して爆発する危険性がある場所で用いられる掘削棒やスパナ、チェーンブロック、ハンマー、ドライバー、ペンチ、ニッパなどの工具がある。

背景技術

従来、上記の電気電子部品に用いられるCu合金としては、Be

の時効析出による強化を狙った Cu-Be 合金が知られている。この合金は、引張強度と導電率の双方が優れるので、ばね用材料などとして広く使用されている。しかしながら、Cu-Be 合金の製造工程およびこの合金を各種部品へ加工する工程において Be 酸化物が生成する。

Be は Pb、Cd に次いで環境に有害な物質である。このため、Cu 合金の製造、加工においては、Be 酸化物の処理工程を設ける必要があり、製造コストが上昇し、電気電子部品のリサイクル過程で問題となる。このように、Cu-Be 合金は、環境問題に照らして問題のある材料である。このため、Pb、Cd、Be 等の環境に有害な元素を用いず、引張強度と導電率の双方が優れる材料の出現が待望されている。

元来、引張強度〔TS(MPa)〕および導電率〔純銅多結晶材の導電率に対する相対値、IACS(%)〕とを同時に高めることは困難である。このため、ユーザーの要求はいずれかの特性を重視するものが多い。このことは、例えば、実際に製造されている伸銅品の各種特性が記載された「伸銅品データブック」(平成 9 年 8 月 1 日、日本伸銅協会発行、328～355 頁)にも示されるところである。

図 1 は、「伸銅品データブック」に記載された Be 等の有害元素を含まない Cu 合金の引張強度と導電率との関係を整理したものである。図 1 に示すように、従来の Be 等の有害元素を含まない Cu 合金は、例えば、導電率が 60% 以上の領域では、その引張強度が 250～650MPa 程度と低く、引張強度が 700MPa 以上の領域では、その導電率が 20% 未満と低い。このように、従来の Cu 合金は、引張強度 (MPa) および導電率 (%) のいずれか一方のみの性能が高いものがほとんどである。しかも、引張強度が 1GPa 以上という高強度のものは皆無である。

例えば、特許第 2 5 7 2 0 4 2 号公報には、コルソン系と呼ばれる Ni_2Si を析出させた Cu 合金が提案されている。このコルソン系合金は、その引張強度が 750~820MPa で導電率が 40% 程度であり、Be 等の環境に有害な元素を含まない合金の中では、比較
5 的、引張強度と導電率とのバランスがよいものである。

しかしながら、この合金は、その高強度化および高導電率化のいずれにも限界があり、以下に示すように製品バリエーションの点で問題が残る。この合金は、 Ni_2Si の析出による時効硬化性を持つものである。そして、Ni および Si の含有量を低減して導電
10 率を高めると、引張強度が著しく低下する。一方、 Ni_2Si の析出量を増すために Ni および Si を増量しても、引張強度の上昇に限界があり、しかも導電率が著しく低下する。このため、コルソン系合金は、引張強度が高い領域および導電率が高い領域での引張強度と導電率のバランスが悪くなり、ひいては製品バリエーショ
15 ンが狭くなる。これは、下記の理由による。

合金の電気抵抗（または、その逆数である導電率）は、電子散乱によって決定されるものであり、合金中に固溶した元素の種類によって大きく変動する。合金中に固溶した Ni は、電気抵抗値を著しく上昇させる（導電率を著しく低下させる）ので、上記のコ
20 ルソン系合金では、Ni を増量すると導電率が低下する。一方、Cu 合金の引張強度は、時効硬化作用により得られるものである。引張強度は、析出物の量が多いほど、また、析出物が微細に分散するほど、向上する。コルソン系合金の場合、析出粒子は Ni_2Si のみであるため、析出量の面でも、分散状況の面でも、高強度化
25 に限界がある。

特許第 2 7 1 4 5 6 1 号公報には Cr、Zr 等の元素を含み、表面硬さおよび表面粗さを規定したワイヤーボンディング性の良好な

Cu 合金が開示されている。その実施例に記載されるように、この Cu 合金は、熱間圧延および溶体化処理を前提として製造されるものである。

5 しかし、熱間圧延を行うには、熱間割れ防止やスケール除去のために表面手入れの必要があり、歩留が低下する。また、大気中で加熱されることが多いので、Si、Mg、Al等の活性な添加元素が酸化しやすい。このため、生成した粗大な内部酸化物が最終製品の特性劣化を招くなど、問題が多い。さらに、熱間圧延や溶体化処理には、膨大なエネルギーを必要とする。このように、引用文
10 献2に記載のCu合金では、熱間加工および溶体化処理を前提とするので、製造コストの低減および省エネルギー化等の観点からの問題があるとともに、粗大な酸化物の生成等に起因する製品特性（引張強度および導電率のほか、曲げ加工性や疲労特性など）が劣化するという問題を招来する。

15 図2、3および4は、それぞれTi-Cr二元系状態図、Cr-Zr二元系状態図およびZr-Ti二元系状態図である。これらの図からも明らかのように、Ti、CrまたはZrを含むCu合金では、凝固後の高温域でTi-Cr、Cr-ZrまたはZr-Ti化合物が生成しやすく、これらの化合物は析出強化に有効な Cu_4Ti 、 Cu_9Zr_2 、 ZrCr_2 、金属Crまたは金属Zrの微細析出を妨げる。換言すれば、熱間圧延等の熱間
20 プロセスを経て製造されたCu合金の場合、析出強化が不十分でかつ、延性や靱性に乏しい材料しか得られない。このことから、特許第2714561号公報に記載されるCu合金には製品特性上の問題を有するのである。

25 一方、前記の安全工具用材料としては、工具鋼に匹敵する機械的性質、例えば強度や耐摩耗性が要求されるとともに、爆発の原因となる火花が出ないこと、すなわち耐火花発生性に優れること

が要求される。このため、安全工具用材料にも、熱伝導性の高い Cu 合金、特に Be の時効析出による強化を狙った Cu-Be 合金が多用されてきた。前述のように、Cu-Be 合金は環境上の問題が多い材料であるが、それにもかかわらず、Cu-Be 合金が安全工具用材料として多用されてきたのは次の理由による。

図 5 は、Cu 合金の導電率 [IACS (%)] と熱伝導度 [TC (W/m·K)] との関係を示す図である。図 5 に示すように、両者はほぼ 1 : 1 の関係にあり、導電率 [IACS (%)] を高めることは熱伝導度 [TC (W/m·K)] を高めること、言い換えれば耐火花発生性を高めることに他ならない。

工具の使用時に打撃等による急激な力が加わると、火花が発生するのは、衝撃等により発生する熱によって合金中の特定の成分が燃焼するためである。「工業加熱」(Vol.36、No.3(1999)、(社)日本工業炉協会発行、59 頁)に記載のとおり、鋼は、その熱伝導度が Cu のその 1/5 以下と低いため、局所的な温度上昇が発生しやすい。鋼は、C を含有するので、「 $C + O_2 \rightarrow CO_2$ 」の反応を起こして火花を発生させるのである。

事実、C を含有しない純鉄では火花が発生しないことが知られている。他の金属で火花を発生しやすいのは、Ti または Ti 合金である。これは、Ti の熱伝導度が Cu のその 1/20 と極めて低く、しかも、「 $Ti + O_2 \rightarrow TiO_2$ 」の反応が起こるためである。なお、図 5 は、「伸銅品データブック」に示されるデータを整理したものである。

しかし、前述のように導電率 [IACS (%)] と引張強さ [TS (MPa)] とはトレードオフの関係にあり、両者を同時に高めることは極めて困難で、従来にあっては工具鋼並みの高い引張強度を有しながら十分に高い熱伝導度 TC を具備する Cu 合金としては、上記の

Cu-Be合金以外になかったためである。

発明の開示

本発明の第1の目的は、Be等の環境に有害な元素を含まない
5 Cu合金であって、製品バリエーションが豊富であり、高温強度および加工性にも優れ、更に、安全工具用材料に要求される性能、即ち、熱伝導度、耐摩耗性および耐火花発生性にも優れるCu合金を提供することにある。本発明の第2の目的は、上記のCu合金の製造方法を提供することである。

10 「製品バリエーションが豊富である」とは、添加量および／または製造条件を微調整することにより、導電率および引張強度のバランスをBe添加Cu合金と同程度またはそれ以上の高いレベルから、従来知られているCu合金と同程度の低いレベルまで調整することができることを意味する。

15 なお、「導電率および引張強度のバランスがBe添加Cu合金と同程度またはそれ以上の高いレベルである」とは、具体的には下記の(a)式を満足するような状態を意味する。以下、この状態を「引張強度と導電率のバランスが極めて良好な状態」と呼ぶこととする。

20
$$TS \geq 648.06 + 985.48 \times \exp(-0.0513 \times IACS) \quad \dots (a)$$

但し、(a)式中のTSは引張強度(MPa)を意味し、IACSは導電率(%)を意味する。

Cu合金には、上記のような引張強度および導電率の特性のほか、ある程度の高温強度も要求される。これは、例えば、自動車やコ
25 ンピュータに用いられるコネクタ材料は、200℃以上の環境に曝されることがあるからである。純Cuは、200℃以上に加熱されると室温強度が大幅に低下し、もはや所望のばね特性を維持できない

が、上記の Cu-Be 系合金やコルソン系合金では、400℃まで加熱された後でも室温強度はほとんど低下しない。

従って、高温強度としては、Cu-Be 系合金等と同等のレベルであることを目標とする。具体的には、加熱試験前後での硬度の低下率が 50% となる加熱温度を耐熱温度と定義し、耐熱温度が 400℃以上であることを高温強度が優れることとする。より好ましい耐熱温度は 500℃以上である。

曲げ加工性についても Cu-Be 系合金等と同等のレベル以上であることを目標とする。具体的には、試験片に様々な曲率半径で 90° 曲げ試験を実施し、割れが発生しない最小の曲率半径 R を測定し、これと板厚 t との比 B ($= R / t$) により曲げ加工性を評価できる。曲げ加工性の良好な範囲は、引張強度 TS が 800MPa 以下の板材では $B \leq 2.0$ を満たすもの、引張強度 TS が 800MPa を超える板材では下記の (b) 式を満たすものとする。

$$B \leq 41.2686 - 39.4583 \times \exp[-\{(TS - 615.675) / 2358.08\}^2] \quad \dots (b)$$

安全工具としての Cu 合金には、上記のような引張強度 TS および導電率 IACS の特性のほか、耐摩耗性も要求される。従って、耐摩耗性としても、工具鋼と同等のレベルであることを目標とする。具体的には、室温下における硬さがピッカース硬さで 250 以上であることを耐摩耗性が優れることとする。

本発明は、下記の (1) に示す Cu 合金および下記の (2) に示す Cu 合金の製造方法を要旨とする。

(1) 質量% で、Cr: 0.1~4.0%、Ti: 0.1~5.0% および Zr: 0.1~5.0% の中から選ばれた 2 種以上を含有し、残部が Cu および不純物からなり、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が 10μm 以上のものの単位面積当たりの個数が合計で 100 個/mm² 以下であることを特徴とする Cu 合金。

この Cu 合金は、Cu の一部に代えて、次の (a)、(b)、(c) および (d) の中の少なくとも 1 つから選んだ 1 種以上の成分を含むことができる。特に、この合金は結晶粒径が $0.01 \sim 35 \mu\text{m}$ であることが望ましい。

5 (a) Ag : $0.1 \sim 5.0\%$ 、

(b) 下記の第 1 群から第 3 群までのうち少なくとも 1 つの群から選ばれた 1 種以上の成分を総量で 5.0% 以下、

第 1 群 : 質量 % で、それぞれ $0.001 \sim 0.5\%$ の P および B

第 2 群 : 質量 % で、それぞれ $0.01 \sim 5.0\%$ の Sn、Mn、Fe、Co、
10 Al、Si、Nb、Ta、Mo、V、W および Ge

第 3 群 : 質量 % で、それぞれ $0.01 \sim 3.0\%$ の Zn、Ni、Te および Se

(c) Mg、Li、Ca および希土類元素の中から選ばれた 1 種以上を合計で $0.001 \sim 2.0\%$ 、

15 (d) Bi、Tl、Rb、Cs、Sr、Ba、Tc、Re、Os、Rh、In、Pd、Po、Sb、Hf、Au および Ga の中から選ばれた 1 種以上を総量で $0.001 \sim 0.3\%$ 。

(2) 上記の (1) に記載の化学組成を有する Cu 合金を溶製し、鑄造して得た鑄片を、少なくとも鑄造直後の鑄片温度から 450°C までの温度域において 0.5°C/s 以上の冷却速度で冷却することを特徴とする、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が $10 \mu\text{m}$ 以上のものの単位面積当たりの個数が合計で $100 \text{ 個}/\text{mm}^2$ 以下である Cu 合金の製造方法。

上記の冷却の後に、 450°C 以下の温度域での加工、または更に、
25 $280 \sim 550^\circ\text{C}$ の温度域で 10 分～72 時間保持する熱処理を施すことが望ましい。 450°C 以下の温度域での加工および $280 \sim 550^\circ\text{C}$ の温度域で 10 分～72 時間保持する熱処理は、複数回実施してもよい。

また、最後の熱処理の後に、450℃以下の温度域での加工を実施してもよい。

本発明において析出物とは、例えば Cu_4Ti 、 Cu_9Zr_2 、 ZrCr_2 、金属 Cr、金属 Zr、金属 Ag 等であり、介在物とは、例えば Cr-Ti 化合物、Ti-Zr 化合物または Zr-Cr 化合物、金属酸化物、金属炭化物、金属窒化物等である。

図面の簡単な説明

図 1 は、「伸銅品データブック」に記載された Be 等の有害元素を含まない Cu 合金の引張強度と導電率との関係を整理したものである。

図 2 は、Ti-Cr 二元系状態図である。

図 3 は、Zr-Cr 二元系状態図である。

図 4 は、Ti-Zr 二元系状態図である。

図 5 は、導電率と熱伝導度との関係を示す図である。

図 6 は、各実施例の引張強度と導電率との関係を示す図である。

図 7 は、ダービル法による鑄造方法を示す模式図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態について説明する。なお、以下の説明において、各元素の含有量についての「%」は「質量%」を意味する。

1. 本発明の Cu 合金について

(A) 化学組成について

本発明の Cu 合金の 1 つは、Cr: 0.01~4.0%、Ti: 0.01~5.0% および Zr: 0.01~5.0% の中から選ばれた 2 種以上を含有し、残部が Cu および不純物からなる化学組成を有する。

Cr : 0.01 ~ 4.0 %

Cr の含有量が 0.01 % を下回ると、強度が不十分となるとともに、Ti または Zr を 0.01 % 以上含有させても強度と導電率のバランスがよい合金が得られない。特に、Be 添加 Cu 合金と同程度またはそれ以上の引張強度と導電率のバランスが極めて良好な状態を得るためには、0.1 % 以上含有させるのが望ましい。一方、Cr 含有量が 4.0 % を超えると、金属 Cr が粗大に析出して曲げ特性、疲労特性等に悪影響を及ぼす。従って、Cr 含有量を 0.01 ~ 4.0 % と規定した。

10 Ti : 0.01 ~ 5.0 %

Ti の含有量が 0.01 % 未満の場合、Cr または Zr を 0.01 % 以上含有させても十分な強度が得られない。しかし、その含有量が 5.0 % を超えると、強度は上昇するものの導電性が劣化する。さらに、鑄造時に Ti の偏析を招いて均質な鑄片が得られにくくなって、その後の加工時に割れや欠けが発生しやすくなる。従って、Ti の含有量を 0.01 ~ 5.0 % とした。なお、Ti は、Cr の場合と同様に、引張強度と導電率のバランスが極めて良好な状態を得るためには、0.1 % 以上含有させるのが望ましい。

Zr : 0.01 ~ 5.0 %

20 Zr は、0.01 % 未満では Cr または Ti を 0.01 % 以上含有させても十分な強度が得られない。しかし、その含有量が 5.0 % を超えると、強度は上昇するものの導電性が劣化する。しかも、鑄造時に Zr の偏析を招いて均質な鑄片が得られにくくなるので、その後の加工時にも割れや欠けが発生しやすくなる。従って、Zr の含有量を 0.01 ~ 5.0 % とした。なお、Zr は、Cr の場合と同様に、引張強度と導電率のバランスが極めて良好な状態を得るためには、0.1 % 以上含有させるのが望ましい。

本発明の Cu 合金は、上記の化学成分を有し、Cu の一部に代えて、Ag を 0.1~5.0% 含有するのが望ましい。

Ag は Cu マトリックスに固溶した状態でも導電性を劣化させにくい元素である。また、金属 Ag は、微細析出によって強度を上昇させる。Cr、Ti および Zr の中から選ばれた 2 種以上と同時に添加すると、析出硬化に寄与する Cu_4Ti 、 Cu_9Zr_2 、 ZrCr_2 、金属 Cr、金属 Zr または金属 Ag といった析出物をより微細に析出させる効果がある。この効果は 0.1% 以上で顕著となるが、5.0% を超えると飽和して、合金のコスト上昇を招く。従って、Ag の含有量は 0.1~5.0% するのが望ましい。更に望ましいのは、2.0% 以下である。

本発明の Cu 合金は、耐食性および耐熱性を向上させる目的で、Cu の一部に代えて、下記の第 1 群から第 3 群までのうち少なくとも 1 つの群から選ばれた 1 種以上の成分を総量で 5.0% 以下含有するのが望ましい。

第 1 群：質量%で、それぞれ 0.001~0.5% の P および B

第 2 群：質量%で、それぞれ 0.01~5.0% の Sn、Mn、Fe、Co、Al、Si、Nb、Ta、Mo、V、W および Ge

第 3 群：質量%で、それぞれ 0.01~3.0% の Zn、Ni、Te および Se

これらの元素は、いずれも強度と導電率のバランスを維持しつつ、耐食性および耐熱性を向上させる効果を有する元素である。この効果は、それぞれ 0.001% 以上の P および B ならびに、それぞれ 0.01% 以上の Sn、Mn、Fe、Co、Al、Si、Nb、Ta、Mo、V、W、Ge、Zn、Ni、Te、Se および Sr がそれぞれ含有されているときに発揮される。しかし、これらの含有量が過剰な場合には、導電率が低下する。従って、これらの元素を含有させる場合には、

P および B は 0.001～0.5%、Sn、Mn、Fe、Co、Al、Si、Nb、Ta、Mo、V、W および Ge は 0.01～5.0%、Zn、Ni、Te および Se は 0.01～3.0% とするのが望ましい。特に Sn は Ti-Sn の金属間化合物を微細析出させて高強度化に寄与するので、積極的に利用する
5 のが好ましい。

さらに、これらの元素の含有量が上記の範囲内であっても、総量が 5.0% を超えると、導電性が劣化する。従って、上記の元素の一種以上を含有させる場合には、その総量を 5.0% 以下に範囲内に制限する必要がある。望ましい範囲は、0.01～2.0% である。

10 本発明の Cu 合金は、高温強度を上げる目的で、Cu の一部に代えて、更に Mg、Li、Ca および希土類元素の中から選ばれた 1 種以上を合計で 0.001～2.0% 含むのが望ましい。以下、これらを「第 4 群元素」とも呼ぶ。

Mg、Li、Ca および希土類元素は、Cu マトリックス中の酸素原子と結びついて微細な酸化物を生成して高温強度を上げる元素である。その効果は、これらの元素の合計含有量が 0.001% 以上のときに顕著となる。しかし、その含有量が 2.0% を超えると、上記の効果が飽和し、しかも導電率を低下させ、曲げ加工性を劣化させる等の問題がある。従って、Mg、Li、Ca および希土類元素
15 の中から選ばれた 1 種以上を含有させる場合の合計含有量は 0.001～2.0% が望ましい。なお、希土類元素は、Sc、Y およびランタノイドを意味し、それぞれの元素の単体を添加してもよく、また、ミッシュメタルを添加してもよい。

本発明の Cu 合金は、合金の鋳込み時の液相線と固相線の幅 (ΔT) を広げる目的で、Cu の一部に代えて、Bi、Tl、Rb、Cs、Sr、Ba、Tc、Re、Os、Rh、In、Pd、Po、Sb、Hf、Au および Ga の中から選ばれた 1 種以上を総量で 0.001～0.3% 含むのが望ましい。以
25

下、これらを「第 5 群元素」とも呼ぶ。

これらの元素は、いずれも固相線を低下させて ΔT を広げる効果がある。この幅 ΔT が広がると、鋳込み後から凝固するまでに一定時間を確保できるので、鋳込みが容易になるが、 ΔT が広すぎると、低温域での耐力が低下し、凝固末期に割れが生じる、いわゆるハンダ脆性が生じる。このため、 ΔT は $50 \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲とするのが好ましい。

C、N および O は通常不純物として含まれる元素である。これらの元素は合金中の金属元素と炭化物、窒化物および酸化物を形成する。これらの析出物または介在物が微細であれば、後述する Cu_4Ti 、 Cu_9Zr_2 、 ZrCr_2 、金属 Cr、金属 Zr または金属 Ag 等の析出物と同様に合金の強化、特に高温強度を上げる作用がある。しかし、これらの元素がそれぞれ 1% を超えると粗大析出物または介在物となり、延性を低下させる。よって、それぞれ 1% 以下に制限することが好ましい。更に好ましいのは、0.1% 以下である。

(B) 析出物および介在物の合計個数について

本発明の Cu 合金においては、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が $10\mu\text{m}$ 以上のものの単位面積当たりの個数が合計で $100\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であることが必要である。

本発明の Cu 合金では、 Cu_4Ti 、 Cu_9Zr_2 、 ZrCr_2 、金属 Cr、金属 Zr または金属 Ag を微細に析出させることによって、導電率を低下させることなく強度を向上させることができる。これらは、析出硬化により強度を高める。固溶した Cr、Ti および Zr は析出によって減少して Cu マトリックスの導電性が純 Cu のそれに近づく。

しかし、 Cu_4Ti 、 Cu_9Zr_2 、 ZrCr_2 、金属 Cr、金属 Zr、金属 Ag、Cr-Ti 化合物、Ti-Zr 化合物または Zr-Cr 化合物の粒径が $10\mu\text{m}$ 以上と粗大に析出すると、延性が低下して例えばコネクタへの加工

時の曲げ加工や打ち抜き時に割れや欠けが発生し易くなる。また、使用時に疲労特性や耐衝撃特性に悪影響を及ぼすことがある。特に、凝固後の冷却時に粗大な Ti-Cr 化合物が生成すると、その後の加工工程で割れや欠けが生じやすくなる。また、時効処理工程
5 で硬さが増加しすぎるので、 Cu_4Ti 、 Cu_9Zr_2 、 ZrCr_2 、金属 Cr、金属 Zr または金属 Ag の微細析出を阻害し、Cu 合金の高強度化ができなくなる。このような問題は、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が $10\mu\text{m}$ 以上のものの単位面積当たりの個数が合計で $100\text{個}/\text{mm}^2$ 未満の場合に顕著となる。

10 このため、本発明では、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が $10\mu\text{m}$ 以上のものの単位面積当たりの個数が合計で $100\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であることを必須要件として規定した。望ましい個数は、 $50\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であり、更に望ましいのは、 $10\text{個}/\text{mm}^2$ 以下である。なお、これらの粒径および個数は、実施例に示
15 す方法により求めることができる。

(C) 結晶粒径について

Cu 合金の結晶粒径を細かくすると、高強度化に有利であるとともに、延性も向上して曲げ加工性などが向上する。しかし、結晶粒径が $0.01\mu\text{m}$ を下回ると高温強度が低下しやすくなり、 $35\mu\text{m}$
20 を超えると延性が低下する。従って、結晶粒径は $0.01\sim 35\mu\text{m}$ であるのが望ましい。

2. 本発明の Cu 合金の製造方法について

本発明の Cu 合金においては、 Cu_4Ti 、 Cu_9Zr_2 、 ZrCr_2 、金属 Cr、金属 Zr または金属 Ag の微細析出を妨げる Cr-Ti 化合物、Ti-Zr
25 化合物、Zr-Cr 化合物等の介在物が鋳片の凝固直後の時点で生成しやすい。このような介在物は、仮に、鋳造後に溶体化処理を施し、この溶体化温度を上げて固溶化させるのは困難である。高

温での溶体化処理は、介在物の凝集、粗大化を招くのみである。

そこで、本発明の Cu 合金の製造方法においては、上記の化学組成を有する Cu 合金を溶製し、鑄造して得た鑄片を、少なくとも鑄造直後の鑄片温度から 450℃までの温度域において、0.5℃/s
5 以上の冷却速度で冷却することによって、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が 10μm 以上のものの単位面積当たりの個数が合計で 100 個/mm² 以下であることとした。

この冷却後には、450℃以下の温度域で加工、または、この加工の後に 280～550℃の温度域で 10 分～72 時間保持する熱処理に供
10 することが望ましい。450℃以下の温度域での加工および 280～550℃の温度域で 10 分～72 時間保持する熱処理を複数回行うことが更に望ましい。最後の熱処理の後に、上記の加工を施してもよい。

(A) 少なくとも鑄造直後の鑄片温度から 450℃までの温度域
15 における冷却速度：0.5℃/s 以上

Cr-Ti 化合物、Ti-Zr 化合物、Zr-Cr 化合物等の介在物、Cu₄Ti、Cu₉Zr₂、ZrCr₂、金属 Cr、金属 Zr または金属 Ag は 280℃以上の温度域で生成する。特に、鑄造直後の鑄片温度から 450℃までの温度域における冷却速度が遅いと、Cr-Ti 化合物、Ti-Zr 化合物、
20 Zr-Cr 化合物等の介在物が粗大に生成し、その粒径が 10μm 以上、更には数百μm に達することがある。また、Cu₄Ti、Cu₉Zr₂、ZrCr₂、金属 Cr、金属 Zr または金属 Ag も 10μm 以上に粗大化する。このような粗大な析出物および介在物が生成した状態では、その後の加工時に割れや折れが発生する恐れがあるだけでなく、時効工
25 程での Cu₄Ti、Cu₉Zr₂、ZrCr₂、金属 Cr、金属 Zr または金属 Ag の析出硬化作用が損なわれ、合金を高強度化できなくなる。従って、少なくともこの温度域においては、0.5℃/s 以上の冷却速度で

鋳片を冷却する必要がある。冷却速度は大きい程よく、好ましい冷却速度は、 $2^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上であり、さらに好ましいのは $10^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上である。

(B) 冷却後の加工温度： 450°C 以下の温度域

5 本発明の Cu 合金の製造方法においては、鋳造して得た鋳片は、所定の条件で冷却された後、熱間圧延や溶体化処理等の熱間プロセスを経ることなく、加工と時効熱処理の組み合わせのみによって最終製品に至る。

10 圧延、線引き等の加工は、 450°C 以下であればよい。例えば、連続鋳造を採用する場合には、凝固後の冷却過程でこれらの加工を行ってもよい。 450°C を超える温度域で加工を行うと、加工時に Cu_4Ti 、 Cu_9Zr_2 、 ZrCr_2 、金属 Cr、金属 Zr または金属 Ag が粗大に析出し、最終製品の延性、耐衝撃性、疲労特性を低下させる。また、加工時に上記の析出物が粗大に析出すると、時効処理で
15 Cu_4Ti 、 Cu_9Zr_2 、 ZrCr_2 、金属 Cr、金属 Zr または金属 Ag を微細に析出させることができなくなり、Cu 合金の高強度化が不十分となる。

加工温度は、低いほど加工時の転位密度が上昇するので、引き続いて行う時効処理で Cu_4Ti 、 Cu_9Zr_2 、 ZrCr_2 、金属 Cr、金属 Zr
20 または金属 Ag 等をより微細に析出させることができる。このため、より高い強度を Cu 合金に与えることができる。従って、好ましい加工温度は、 250°C 以下であり、より好ましいのは 50°C 以下である。 25°C 以下でもよい。

なお、上記の温度域での加工は、その加工率（断面減少率）を
25 20% 以上として行うことが望ましい。より好ましいのは 50% 以上である。このような加工率での加工を行えば、それによって導入された転位が時効処理時に析出核となるので、析出物の微細化を

もたらし、また、析出に要する時間を短縮させ、導電性に有害な固溶元素の低減を早期に実現できる。

(C) 時効処理条件：280～550℃の温度域で10分～72時間保持する

5 時効処理は、 Cu_4Ti 、 Cu_9Zr_2 、 ZrCr_2 、金属Cr、金属Zrまたは金属Agを析出させてCu合金を高強度化し、あわせて導電性に害を及ぼす固溶元素（Cr、Ti等）を低減して導電率を向上させるのに有効である。しかし、その処理温度が280℃未満の場合、析出元素の拡散に長時間を要し、生産性を低下させる。一方、処理温度が550℃を超えると、析出物が粗大になりすぎて、析出硬化作用による高強度化ができないばかりか、延性、耐衝撃性および疲労特性が低下する。このため、時効処理を280～550℃の温度域で行うことが望ましい。望ましい時効処理温度は300～450℃であり、更に望ましいのは、350～400℃である。

15 時効処理時間が10分未満の場合、時効処理温度を高く設定しても所望の析出量を確保できず、72時間を超えると処理費用がかさむ。従って、280～550℃の温度域で時効処理を10分～72時間の範囲で行うのが望ましい。典型的な時効処理時間は、1～5時間である。

20 なお、時効処理は、表面の酸化によるスケールの発生を防ぐために、還元性雰囲気中、不活性ガス雰囲気中または20Pa以下の真空中で行うのがよい。このような雰囲気下での処理によって優れたメッキ性も確保される。

25 上記の加工と時効処理は、必要に応じて、繰り返して行ってもよい。繰り返し行えば、1回の処理（加工および時効処理）で行うよりも、短い時間で所望の析出量を得ることができ、 Cu_4Ti 、 Cu_9Zr_2 、 ZrCr_2 、金属Cr、金属Zrまたは金属Agをより微細に析

出させることができる。このとき、例えば、処理を2回繰り返して行う場合には、1回目の時効処理温度よりも2回目の時効処理温度を若干低くする（20～70℃低くする）のがよい。このような熱処理を行うのは、2回目の時効処理温度の方が高い場合、1回目
5 目の時効処理の際に生成した析出物が粗大化するからである。3回目以降の時効処理においても、上記と同様に、その前に行った時効処理温度より低くするのが望ましい。

(D) その他

本発明のCu合金の製造方法において、上記の製造条件以外の
10 条件、例えば溶解、鑄造等の条件については特に限定はないが、例えば、下記のように行えばよい。

溶解は、非酸化性または還元性の雰囲気下で行うのがよい。これは、溶銅中の固溶酸素が多くなると後工程で、水蒸気が生成してプリスターが発生する、いわゆる水素病などが起こるからである。
15 る。また、酸化しやすい固溶元素、例えば、Ti、Cr等の粗大酸化物が生成し、これが最終製品まで残存すると、延性や疲労特性を著しく低下させる。

鑄片を得る方法は、生産性や凝固速度の点で連続鑄造が好ましいが、上述の条件を満たす方法であれば、他の方法、例えばインゴット法でも構わない。また、好ましい鑄込温度は、1250℃以上
20 である。さらに好ましいのは1350℃以上である。この温度であれば、Cr、TiおよびZrを十分溶解させることができ、またCr-Ti化合物、Ti-Zr化合物、Zr-Cr化合物等の介在物、 Cu_4Ti 、 Cu_9Zr_2 、 ZrCr_2 、金属Cr、金属Zrまたは金属Ag等を生成させないからで
25 ある。

連続鑄造により鑄片を得る場合には、銅合金で通常行われる黒鉛モールドを用いる方法が潤滑性の観点から推奨される。モールド

ド材質としては主要な合金元素である Ti、Cr または Zr と反応しにくい耐火物、例えばジルコニアを用いてもよい。

実施例 1

- 5 表 1 ～ 4 に示す化学組成を有する Cu 合金を高周波溶解炉にて真空溶製し、ジルコニア製の鋳型に深さ 15 mm まで鋳込み、鋳片を得た。希土類元素は、各元素の単体またはミッシュメタルを添加した。

表 1

合金 No.	化学組成(質量%、残部:Cuおよび不純物)				合金 No.	化学組成(質量%、残部:Cuおよび不純物)			
	Cr	Ti	Zr	Ag		Cr	Ti	Zr	Ag
1	5.60*	0.02	—	6.01*	31	—	1.01	3.01	—
2	4.50*	6.01*	0.05	—	32	—	3.00	2.99	—
3	5.40*	0.08	5.20*	—	33	0.10	4.99	2.98	—
4	4.62*	—	5.99*	—	34	0.11	5.00	0.10	2.10
5	0.11	0.10	5.00	—	35	0.12	—	0.99	—
6	0.12	1.01	—	5.00	36	0.18	—	2.99	—
7	0.18	2.98	—	—	37	0.10	—	4.99	—
8	0.10	4.98	—	—	38	1.01	2.00	0.11	—
9	1.00	0.12	—	—	39	0.99	—	1.02	—
10	1.02	0.99	0.50	0.25	40	1.01	—	2.99	0.25
11	1.02	2.99	0.10	—	41	0.99	—	5.00	—
12	2.01	0.11	—	—	42	2.00	—	0.12	—
13	1.99	1.01	—	—	43	1.97	—	0.98	—
14	2.99	0.12	—	0.10	44	2.01	—	3.01	—
15	3.00	1.00	—	—	45	1.99	—	4.99	0.10
16	2.98	3.01	—	—	46	3.01	—	0.10	1.00
17	2.99	4.98	—	—	47	3.01	—	1.01	—
18	—	0.10	0.11	3.40	48	2.99	—	3.00	—
19	—	0.99	0.12	—	49	2.98	—	4.99	—
20	—	2.99	0.18	—	50	2.50	0.01	—	—
21	—	4.99	0.10	—	51	0.06	0.01	—	—
22	—	0.11	1.01	—	52	0.99	1.50	—	0.04
23	0.50	1.02	0.99	—	53	0.01	0.07	—	5.00
24	—	2.52	1.52	—	54	—	0.01	0.02	—
25	—	5.00	0.99	0.25	55	—	0.03	0.05	0.02
26	—	0.12	2.00	—	56	—	0.05	0.01	—
27	—	0.98	1.97	—	57	0.02	—	1.99	0.01
28	—	3.01	2.01	—	58	0.98	1.50	0.01	—
29	—	4.99	1.99	—	59	1.02	2.00	0.06	—
30	—	0.10	3.01	—	60	0.02	—	2.00	—

*は、本発明で規定される範囲を外れることを意味する。

表 2

合金 No.	化学組成(質量%, 殘部:Cuおよび不純物)										第5群 元素合計
	Cr	Ti	Zr	Ag	第1群元素	第2群元素	第3群元素	第1~3群 元素合計	第4群元素	第4群 元素合計	
61	1.03	1.56	—	—	P:0.001	—	—	0.001	Li:0.01	0.010	—
62	0.97	2.00	—	0.22	—	Si:2.10, W:1.20	Ni:1.20	4.50	—	—	—
63	0.98	1.99	—	—	—	Sn:5.00	—	5.00	—	—	—
64	1.01	2.05	—	—	—	—	—	0.00	—	—	Sb:0.3
65	0.99	1.99	0.10	—	—	Fe:5.00	—	5.00	—	—	0.300
66	1.01	2.02	0.49	—	—	Sn:1.49, Fe:0.49, Ta:0.01	Ni:0.01, Se:3.00	5.00	—	—	—
67	1.02	2.01	0.72	—	—	Sn:0.31	Zn:0.01	0.32	—	—	Bi:0.001, Hf:0.01
68	0.99	1.98	—	—	—	—	—	0.00	—	—	Hf:0.05
69	1.03	1.93	—	—	P:0.010	Sn:0.99, Fe:0.01, Si:0.01	—	1.02	—	—	—
70	1.01	1.95	—	—	—	Al:5.00	—	5.00	—	—	—
71	1.01	2.00	—	—	—	Sn:0.42, Mn:0.01, Co:0.01, Al:0.20	—	0.64	—	—	Sr:0.01
72	1.02	1.98	—	—	—	Sn:0.21, Si:0.49, W:2.80	—	3.50	—	—	—
73	0.98	2.01	—	0.10	B:0.010	—	Zn:0.21	0.22	—	—	—
74	1.02	1.98	0.35	—	—	Sn:0.58	—	0.58	Y:0.5, La:1.2	1.7	—
75	0.99	1.99	0.52	—	—	—	Ni:0.79	0.79	—	—	—
76	1.01	1.98	—	—	P:0.100	Mn:0.01, Al:0.01, V:2.50	—	2.62	—	—	—
77	0.99	1.98	—	—	—	Al:0.35, Mo:2.46, Ge:0.45	—	3.26	—	—	In:0.05, Tc:0.001
78	0.98	2.02	—	5.00	—	Si:2.00	—	2.00	—	—	—
79	0.98	1.79	—	—	—	Nb:0.02, Mo:0.02	—	0.04	Mg:0.001	0.001	—
80	1.02	2.02	—	—	—	Fe:0.01, Co:1.00	Ni:0.12	1.13	—	—	Hf:0.20
81	1.03	1.99	—	—	—	Sn:0.01, Co:0.49, Ta:0.30	—	0.80	—	—	—
82	0.99	2.01	3.00	—	B:0.500	Fe:0.10	Te:3.00	3.60	—	—	—
83	1.00	1.99	—	—	—	—	Zn:3.00	3.00	—	—	Sb:0.001
84	0.98	2.00	—	—	—	—	Ni:3.00	3.00	—	—	—
85	1.02	2.01	1.01	—	—	Si:5.00	—	5.00	—	—	—
86	—	1.99	1.00	—	—	Nb:5.00	—	5.00	—	—	—
87	0.99	1.50	—	—	—	Sn:0.41	—	0.41	—	—	—
88	—	1.99	0.99	—	—	—	Zn:0.25	0.26	—	—	—
89	—	1.99	0.99	—	P:0.001	Al:0.31	—	0.311	—	—	—
90	0.08	1.95	1.08	—	—	Sn:1.43, Al:0.65	—	2.08	Mg:0.1, Nd:0.2, Y:0.05	0.35	—

表 3

化学組成(質量%、残部:Cuおよび不純物)

合金 No.	Cr	Ti	Zr	Ag	第1群元素	第2群元素	第3群元素	第1～3群 元素合計	第4群元素	第4群 元素合計	第5群元素	第5群 元素合計
91	0.49	2.01	1.00	—		V:0.01	Ni:0.01, Te:0.01	0.03		—		
92	0.73	2.01	1.00	—		Sn:0.31, Fe:0.31, Si:0.39	Zn:0.01	1.02		—	In:0.24	0.240
93	—	2.01	0.99	—		Sr:0.45		0.45		—		
94	—	1.99	0.98	—		Sn:1.00, Si:0.01		1.01		—		
95	—	2.00	0.97	—		Al:2.00, W:0.01		2.01		—		
96	—	2.00	0.99	—		Co:0.01, Ge:3.10		3.11		—		
97	—	2.00	0.99	—		Sn:0.20, Co:0.40, Si:0.47		1.07		—		
98	—	1.98	1.00	—	B:0.100		Te:1.46	1.56		—		
99	0.29	1.99	1.01	—		Co:2.00		2.00		—		
100	0.45	1.99	1.01	—		Si:0.40	Se:1.52	1.92		—		
101	—	1.99	1.01	—		Mn:0.01, Si:0.05		0.06		—	Sb:0.010, In:0.01	0.020
102	—	2.01	0.99	—		Mn:0.53, Si:2.00		2.53		—		
103	—	2.01	0.99	—		Mn:5.00		5.00		—		
104	—	2.01	1.00	—	B:0.001	W:2.30		2.30		—		
105	—	1.98	1.00	—		Sn:0.01		0.01		—		
106	3.00	1.98	1.00	—		Ge:3.01		3.01		—		
107	—	1.98	1.00	—		Ta:5.00		5.00		—		
108	—	2.00	0.99	0.25		Si:2.00, V:1.00	Zn:0.50	3.50		—		
109	1.02	2.00	1.01	—		Fe:0.10, Al:1.00, Si:1.00	Se:0.01	2.11		—		
110	1.00	—	1.99	—		Mo:5.00		5.00		—		
111	0.98	—	2.01	—			Zn:3.00	3.00		—	Sb:0.1, Hf:0.01	0.110
112	0.99	—	1.99	—		Al:3.52, Si:0.04		3.56		—		
113	0.99	1.00	2.01	—		Fe:3.20	Ni:1.00	4.20		—		
114	1.00	0.51	2.00	0.25		Sn:1.50	Ni:1.00	2.50		—		
115	1.01	0.75	2.01	—		W:5.00		5.00		—		
116	1.02	—	1.98	—		Sn:0.2, V:0.5		0.70	Mm:0.25	0.25		
117	1.08	—	2.03	—		Sn:0.4, Nb:2.01		2.41	Sc:0.3, Gd:0.2	0.5		
118	0.99	—	1.99	—			Te:0.45	0.45		—	In:0.1, Bi:0.12	0.220
119	0.98	—	2.01	—		Sn:0.41, Mn:0.01, Al:0.19		0.61		—		
120	1.01	—	2.01	—		Sn:0.19, Si:0.48	Zn:0.01	0.68		—		

Mmは、ミッシュメタルを意味する。

表 4

合金 No.	化学組成(質量%, 残部: Cuおよび不純物)										第1~3群 元素合計	第4群元素	第4群 元素合計	第5群元素	第5群 元素合計
	Cr	Ti	Zr	Ag	第1群元素	第2群元素	第3群元素	第4群元素	第5群元素	第6群元素					
121	1.02	—	1.98	—	B:0.020	Ta:2.20					2.22		—		
122	1.01	0.31	2.01	—		Co:5.00					5.00		—		
123	1.00	0.49	1.98	—		Si:0.39					0.39		—		
124	1.00	—	2.02	—	P:0.500						0.50	Nd:0.3, Ce:0.1	0.4		
125	0.99	—	2.01	0.25	B:0.100	Si:1.00, Ta:0.99	Se:1.00				3.09		—		
126	0.97	—	2.01	—		Mn:0.52, Si:2.00					2.52		—		
127	1.02	—	1.99	—		Si:1.00, Nb:0.50, V:0.50, W:0.50					3.00		—		
128	1.00	—	2.02	—		Al:0.11, Si:0.20					0.31		—	Sb:0.005, Sr:0.03	0.035
129	1.01	—	1.98	—		Sn:2.41, Al:0.19, Si:0.2					2.80	Mm:0.3, Li:0.05	0.4		
130	0.98	3.00	2.00	—		Ge:5.00					5.00		—		
131	1.01	—	1.98	—	P:0.100, B:0.100		Zn:3.00				3.20		—		
132	0.97	—	2.01	3.00		Nb:0.01	Ni:3.00				3.01		—		
133	0.99	0.98	2.00	—		Fe:0.15, Sn:0.08					0.23		—	Hf:0.13	0.130
134	4.10*	—	5.20*	—	B:0.050	Si:2.40	Te:1.00				3.45	Ca:1.0, Li:1.0, Mg:1.0	3.0*		
135	4.5*	5.6*	—	—		W:1.50, Mo:2.1	Ce:2.40, Se:3.10*				9.1*		—		
136	5.22*	1.25	5.32*	—		V:0.5, Fe:2.6	Ni:2.8				5.9*		—	Bi:3.5*	3.5*
137	4.52*	0.05	—	—		Si:2.01, V:0.01					2.02	Sc:1.6, La:1.8	3.4*	Bi:0.020	0.020
138	4.99*	0.05	—	6.00*		Sn:1.20, Co:0.20, Nb:1.10, Ge:0.10					2.60	Y:3.4	3.4*	Sr:0.01	0.010
139	4.20*	2.01	5.48*	—	P:0.050	Al:0.01	Se:2.40				0.06	Ca:1.2, Ce:2.8	3.0*	In:1.4	1.4*
140	—	5.51*	5.01*	—	P:0.100	Sn:0.50, Ta:2.40, V:1.23	Te:0.42				4.65		—	Sr:0.98	0.980
141	0.01	2.02	—	—								Mg:0.01, Ca:0.001	0.011	Ga:0.2, Rb:0.08	0.280
142	1.00	1.51	—	—		Sn:0.4					0.40			Au:0.01	0.010
143	0.04	1.02	—	—	P:0.001	Co:0.05, Sn:0.32					0.37	La:0.01, Nd:0.011	0.021	Tl:0.04, Po:0.02	0.060
144	4.01	1.82	—	0.01			Zn:0.01				0.01	Ca:0.1, Gd:0.003	0.103	Pd:0.1, Os:0.08	0.130
145	1.02	1.59	—	—		Mn:0.5, Nb:0.21, Ta:0.01	Ni:0.05, Te:0.04				0.81			Re:0.05, Te:0.01	0.060
146	2.02	2.01	0.01	—		Sn:0.45	Zn:0.4				0.85			Ba:0.2	0.200
147	0.05	2.49	0.02	—			Se:0.05				0.05	Sm:0.001	0.001	Rh:0.03, Te:0.001	0.031
148	0.03	—	4.02	4.06	B:0.002	Fe:0.02, Si:0.05					0.07	Ce:0.002, Li:0.1	0.102	Cs:0.001, Ba:0.2	0.201
149	1.22	—	4.89	0.05								La:0.2	0.2	Rb:0.002, Bi:0.2	0.202
150	2.21	—	2.03	—		Mo:0.01					0.01			Re:0.001, Hf:0.2	0.201

Mmは、ミッシュメタルを意味する。

*は、本発明で規定される範囲を外れることを意味する。

得られた鋳片を、鋳造直後の温度（鋳型から取り出した直後の温度）である 900℃ から 450℃ までの温度域において噴霧冷却により所定の冷却速度で冷却した後、切断と切削により厚さ 10mm×幅 80mm×長さ 150mm の圧延素材を作製した。

- 5 比較のために一部の圧延素材については、950℃ で溶体化熱処理を行った。これらの圧延素材に室温にて圧下率 80% の圧延（1 回目圧延）を施して厚さ 2mm の板材とし、所定の条件で時効処理（1 回目時効）を施して供試材を作製した。一部の供試材については、更に、室温にて圧下率 95% の圧延（2 回目圧延）を行って厚さ
10 0.1mm とし、所定の条件で時効処理（2 回目時効）した。

これらの製造条件を表 5 ～ 9 に示す。なお、表 5 ～ 9 において上記の溶体化処理を行った例は、比較例 6、8、10、12、14 および 16 である。

- 15 このように作製した供試材について、下記の手法により、析出物および介在物の粒径および単位面積当たりの合計個数、引張強度、導電率、耐熱温度および曲げ加工性を求めた。これらの結果を表 5 ～ 9 に併記する。

＜析出物および介在物の合計個数＞

- 20 各供試材の圧延面に垂直で、且つ圧延方向と平行な断面を鏡面研磨し、アンモニアおよび過酸化水素水を体積比 9 : 1 で混合した腐食液でエッチングした後、光学顕微鏡により 100 倍の倍率で 1mm×1mm の視野を観察した。その後、析出物および介在物の長径（途中で粒界に接しない条件で粒内に最も長く引ける直線の長さ）を測定して得た値を粒径と定義する。更に、粒径が 10μm 以上
25 上の析出物および介在物のうち、1mm×1mm 視野の枠線を交差するものを 1/2 個、枠線内にあるものを 1 個として合計個数 n_1 算出し、任意に選んだ 10 視野における個数 $N (= n_1 + n_2 + \dots + n_{10})$

の平均値（N/10）をその試料の析出物および介在物の合計個数と定義する。

< 引張強度 >

上記の供試材から引張方向と圧延方向が平行になるように JIS
5 Z 2201 に規定される 13B 号試験片を採取し、JIS Z 2241 に規定される方法に従い、室温（25℃）での引張強度〔TS(MPa)〕を求めた。

< 導電率 >

上記の供試材から長手方向と圧延方向が平行になるように幅
10 10mm×長さ 60mm の試験片を採取し、試験片の長手方向に電流を流して試験片の両端の電位差を測定し、4 端子法により電気抵抗を求めた。続いてマイクロメータで計測した試験片の体積から、単位体積当たりの電気抵抗（抵抗率）を算出し、多結晶純銅を焼鈍した標準試料の抵抗率 $1.72 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ との比から導電率
15 〔IACS(%)〕を求めた。

< 耐熱温度 >

上記の供試材から幅 10mm×長さ 10mm の試験片を採取し、圧延面に垂直で、且つ圧延方向と平行な断面を鏡面研磨し、正四角錐のダイヤモンド圧子を荷重 50g で試験片に押し込み、荷重とくぼ
20 みの表面積との比から定義されるビッカース硬度を測定した。更に、これを所定の温度で 2 時間加熱し、室温まで冷却した後に、再びビッカース硬度を測定し、その硬度が加熱前の硬度の 50% になる加熱温度を耐熱温度とした。

< 曲げ加工性 >

25 上記の供試材から長手方向と圧延方向が平行になるように、幅 10mm×長さ 60mm の試験片を複数採取し、曲げ部の曲率半径（内径）を変えて、90° 曲げ試験を実施した。光学顕微鏡を用いて、

試験後の試験片の曲げ部を外径側から観察した。そして、割れが発生しない最小の曲率半径をRとし、試験片の厚さtとの比B(= R / t) を求めた。

表 5

区分	合金 No.	製造条件										特性							
		冷却 速度 (°C/s)		1回目圧延		1回目熱処理		2回目圧延		2回目熱処理		① (個/mm ³)	② (μm)	引張 強度 (MPa)	導電率 (%)	耐熱 温度 (°C)	曲げ加工性 B (R/t)	評価	
				温度 (°C)	厚さ (mm)	温度 (°C)	時間	温度 (°C)	厚さ (mm)	温度 (°C)	時間								
1	5	11	25	2.0	25	400	2h	25	0.1	350	10h	50	30	710	60	500	1	○	
2	6	10	25	2.0	25	400	2h	25	0.1	350	10h	30	20	900	40	450	2	○	
3	7	12	25	2.1	25	400	2h	25	0.1	350	10h	10	18	1178	20	450	3	○	
4	8	11	25	1.9	25	400	2h	25	0.1	350	10h	5	10	1350	10	450	5	○	
5	9	9	25	2.0	25	400	2h	25	0.1	350	10h	20	20	800	60	500	1	○	
6	10	10	25	1.9	25	400	2h	25	0.1	350	10h	20	20	885	38	450	2	○	
7	11	11	25	1.8	25	400	2h	25	0.1	350	10h	5	0.9	1305	15	500	4	○	
8	12	9	25	2.0	25	400	2h	25	0.1	350	10h	8	8	720	68	500	1	○	
9	13	10	25	2.0	25	400	2h	25	0.1	350	10h	20	20	915	31	500	2	○	
10	14	11	25	2.0	25	400	2h	25	0.1	350	10h	50	32	750	62	500	1	○	
11	15	12	25	1.9	25	400	2h	25	0.1	350	10h	6	10	920	31	500	2	○	
12	16	11	25	2.0	25	400	2h	25	0.1	350	10h	50	3	1180	18	500	2	○	
13	17	9	25	2.1	25	400	2h	25	0.1	350	10h	10	0	1250	11	500	2	○	
14	18	10	25	2.1	25	400	2h	25	0.1	350	10h	3	32	750	62	500	1	○	
15	19	10	25	2.0	25	400	2h	25	0.1	350	10h	0	12	925	35	500	2	○	
16	20	11	25	1.9	25	400	2h	25	0.1	350	10h	20	10	1362	18	500	5	○	
17	21	12	25	1.9	25	400	2h	25	0.1	350	10h	10	0.8	1450	14	500	6	○	
18	21	10	25	2.1	25	400	2h	25	0.2	—	—	20	0.1	1390	10	450	4	○	
19	22	10	25	2.0	25	400	2h	25	0.1	350	10h	65	31	761	52	500	1	○	
20	23	10	25	2.0	25	400	2h	25	0.1	350	10h	52	21	930	34	500	2	○	
21	24	9	25	2.1	25	400	2h	25	0.1	350	10h	40	5	1365	29	500	4	○	
22	24	9	25	1.9	25	400	2h	25	0.2	—	—	35	1	1192	20	450	2	○	
23	25	10	25	1.9	25	400	2h	25	0.1	350	10h	18	0.5	1482	15	500	6	○	
24	26	11	25	1.9	25	400	2h	25	0.1	350	10h	0	34	785	48	500	1	○	
25	27	11	25	1.9	25	400	2h	25	0.1	350	10h	12	26	934	35	500	2	○	
26	28	12	25	1.9	25	400	2h	25	0.1	350	10h	23	19	970	31	500	2	○	
27	29	11	25	1.9	25	400	2h	25	0.1	350	10h	12	0.1	1492	14	500	6	○	
28	30	9	25	2.0	25	400	2h	25	0.1	350	10h	25	30	789	47	500	1	○	
29	31	10	25	2.0	25	400	2h	25	0.1	350	10h	50	17	941	28	500	2	○	
30	32	10	25	2.0	25	400	2h	25	0.1	350	10h	14	1	1210	15	500	4	○	
31	33	10	25	2.0	25	400	2h	25	0.1	350	10h	19	0.8	1376	10	500	5	○	
32	34	9	25	2.0	25	400	2h	25	0.1	350	10h	19	0.02	1520	5	500	7	○	
33	35	10	25	2.0	25	400	2h	25	0.1	350	10h	0	21	850	45	500	2	○	
34	36	11	25	2.1	25	400	2h	25	0.1	350	10h	32	5	1080	46	500	3	○	
35	37	11	25	2.1	25	400	2h	25	0.1	350	10h	13	2	1142	30	500	3	○	

本 発 明 例

「時間の「h」は時間(hours)を意味する。
①は、「合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が10μm以上もの単位面積当たりの個数」を意味する。
②は、「結晶粒径」を意味する。

表 6

区分	合金 No.	製造条件						特性									
		冷却 速度 (°C/s)	1回目圧延		1回目熱処理		2回目圧延		2回目熱処理		① (個/mm ²)	② (μm)	引張 強度 (MPa)	導電率 (%)	耐熱 温度 (°C)	曲げ加工性	
			温度 (°C)	厚さ (mm)	温度 (°C)	時間	温度 (°C)	厚さ (mm)	温度 (°C)	時間						B	評価
36	38	12	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	8	29	750	60	500	1	○
37	39	10	25	2.1	400	2h	25	0.1	350	10h	25	12	854	45	500	2	○
38	40	9	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	9	6	1000	30	500	2	○
39	41	10	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	0	1	1180	22	500	3	○
40	42	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	25	30	720	60	500	1	○
41	43	9	25	1.9	400	2h	25	1.1	350	10h	28	19	842	41	500	2	○
42	44	9	25	1.9	400	2h	25	2.1	350	10h	42	12	998	30	500	2	○
43	45	10	25	2.0	400	2h	25	3.1	350	10h	55	1	1123	29	500	3	○
44	46	12	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	12	34	780	55	500	1	○
45	47	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	55	16	850	42	500	2	○
46	48	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	13	5	1002	28	500	2	○
47	49	11	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	8	0.2	1200	21	500	4	○
48	61	11	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	0	16	1120	31	550	3	○
49	62	12	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	50	5	1062	35	450	3	○
50	63	10	25	2.1	400	2h	25	0.1	350	10h	72	1	1075	27	450	3	○
51	64	11	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	42	12	970	40	450	2	○
52	65	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	78	15	975	33	500	2	○
53	66	9	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	60	3	1061	28	500	3	○
54	67	10	25	1.8	400	2h	25	0.1	350	10h	0	1	1059	29	500	3	○
55	68	10	25	1.8	400	2h	25	0.1	350	10h	68	12	954	35	450	2	○
56	69	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	10	0.9	1052	28	450	3	○
57	70	11	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	72	1	1049	28	450	3	○
58	71	10	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	5	3	1058	27	450	3	○
59	72	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	48	2	1055	29	450	3	○
60	73	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	2	3	1002	32	450	2	○
61	74	9	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	75	2	1045	35	550	3	○
62	75	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	18	2	1028	32	500	2	○
63	76	10	25	2.1	400	2h	25	0.1	350	10h	42	2	1062	27	450	2	○
64	77	10	25	2.1	400	2h	25	0.1	350	10h	73	12	950	42	450	2	○
65	78	11	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	42	2	1061	27	450	3	○
66	79	11	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	42	9	1006	29	550	2	○
67	80	12	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	13	12	954	35	450	2	○
68	81	11	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	8	3	1056	28	450	3	○
69	82	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	38	2	1002	32	500	2	○
70	83	9	25	2.1	400	2h	—	—	—	—	29	25	880	40	450	2	○

本 発 明 例

本 発 明 例

「時間」の「h」は時間(hours)を意味する。
 ①は、「合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が10 μm以上のものの単位面積当たりの個数」を意味する。
 ②は、「結晶粒径」を意味する。

表 7

区分	合金 No.	製造条件								特性								
		冷却 速度 (℃/s)	1回目圧延		1回目熱処理		2回目圧延		2回目熱処理		① (個/mm ³) (μm)	②	引張 強度 (MPa)	導電率 (%)	耐熱 温度 (℃)	曲げ加工性		
			温度 (℃)	厚さ (mm)	温度 (℃)	時間	温度 (℃)	厚さ (mm)	温度 (℃)	時間								
																B (R/t)	評價	
71	84	10	25	1.9	0.1	400	2h	25	0.1	350	10h	32	5	1058	29	450	3	○
72	85	10	25	1.9	0.1	400	2h	25	0.1	350	10h	76	3	1059	28	500	3	○
73	86	11	25	1.9	0.1	400	2h	25	0.1	350	10h	71	4	1056	28	500	3	○
74	87	10	25	1.9	0.1	400	2h	25	0.1	350	10h	12	8	1043	28	500	3	○
75	88	11	25	1.9	0.1	400	2h	25	0.1	350	10h	3	2	1056	30	500	3	○
76	89	11	25	2.0	0.1	400	2h	25	0.1	350	10h	0	5	1006	34	500	2	○
77	90	12	25	2.0	0.1	400	2h	25	0.1	350	10h	31	1	1059	28	500	3	○
78	91	11	25	2.0	0.1	400	2h	25	0.1	350	10h	0	1	1059	29	500	3	○
79	92	11	25	2.0	0.1	400	2h	25	0.1	350	10h	48	1.3	1123	25	600	3	○
80	93	10	25	2.0	0.1	400	2h	25	0.1	350	10h	45	21	982	45	500	2	○
81	94	10	25	2.0	0.1	400	2h	25	0.1	350	10h	12	1	1067	28	500	3	○
82	95	9	25	2.1	0.1	400	2h	25	0.1	350	10h	28	1	1058	29	500	3	○
83	96	12	25	2.1	0.1	400	2h	25	0.1	350	10h	31	12	978	32	500	2	○
84	97	10	25	1.9	0.1	400	2h	25	0.1	350	10h	9	2	1082	26	500	3	○
85	98	11	25	2.1	0.1	400	2h	25	0.1	350	10h	18	3	1055	28	500	3	○
86	99	10	25	1.9	0.1	400	2h	25	0.1	350	10h	26	5	1056	28	500	3	○
87	100	10	25	1.9	0.1	400	2h	25	0.1	350	10h	24	5	1050	29	500	3	○
88	101	9	25	2.0	0.1	400	2h	25	0.1	350	10h	0	2	1062	27	500	3	○
89	102	10	25	1.9	0.1	400	2h	25	1.1	350	10h	47	11	980	33	500	2	○
90	103	11	25	1.9	0.1	400	2h	25	2.1	350	10h	67	19	992	35	500	2	○
91	104	10	25	2.0	0.1	400	2h	25	3.1	350	10h	54	3	1060	28	500	3	○
92	105	9	25	2.0	0.1	400	2h	25	0.1	350	10h	0	4	1055	28	500	3	○
93	106	10	25	2.0	0.1	400	2h	25	0.1	350	10h	34	18	992	32	500	2	○
94	107	10	25	2.0	0.1	400	2h	25	0.1	350	10h	80	21	960	35	500	2	○
95	108	11	25	1.9	0.1	400	2h	25	0.1	350	10h	61	5	1058	29	500	3	○
96	109	10	25	2.1	0.1	400	2h	25	0.1	350	10h	12	1	1100	27	500	3	○
97	110	9	25	1.9	0.1	400	2h	25	0.1	350	10h	74	16	980	33	500	2	○
98	111	10	25	2.0	0.1	400	2h	25	0.1	350	10h	35	22	950	35	500	2	○
99	112	10	25	2.0	0.1	400	2h	25	0.1	350	10h	42	14	982	32	500	2	○
100	113	10	25	1.9	0.1	400	2h	25	0.1	350	10h	33	8	1000	32	500	2	○
101	114	11	25	2.1	0.1	400	2h	25	0.1	350	10h	18	12	1005	62	500	2	○
102	115	12	25	2.1	0.1	400	2h	25	0.1	350	10h	89	15	984	35	500	2	○
103	116	11	25	2.0	0.1	400	2h	25	0.1	350	10h	75	21	962	43	550	2	○
104	117	11	25	2.0	0.1	400	2h	25	0.1	350	10h	19	15	1005	35	550	2	○
105	118	11	25	1.9	0.1	400	2h	25	0.1	350	10h	25	18	990	28	500	2	○

本 発 明 例

「時間の[h]は時間(hours)を意味する。
 ①は、「合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が10μm以上のものの単位面積当たりの個数」を意味する。
 ②は、「結晶粒径」を意味する。

表 8

区分	合金 No.	製造条件										特性						
		冷却 程度 (℃/s)		1回目圧延		1回目熱処理		2回目圧延		2回目熱処理		① (個/mm ²)	② (μm)	引張 強度 (MPa)	導電率 (%)	耐熱 温度 (℃)	曲げ加工性 B (R/I)	評価
				温度 (℃)	厚さ (mm)	温度 (℃)	時間	温度 (℃)	厚さ (mm)	温度 (℃)	時間							
106	119	10	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	8	18	979	34	500	2	○	
107	120	9	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	6	15	980	36	500	2	○	
108	121	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	25	14	980	34	500	2	○	
109	122	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	69	11	992	32	500	2	○	
110	123	10	25	2.1	400	2h	25	0.1	350	10h	5	16	985	31	500	2	○	
111	124	11	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	12	18	992	34	550	2	○	
112	125	11	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	10	9	1001	30	500	2	○	
113	126	10	25	2.1	400	2h	25	0.1	350	10h	45	13	993	31	500	2	○	
114	127	12	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	40	7	1012	30	500	2	○	
115	128	10	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	65	19	950	48	500	2	○	
116	129	11	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	25	8	970	46	600	2	○	
117	130	12	25	2.1	400	2h	25	0.1	350	10h	81	1	1180	25	500	3	○	
118	131	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	30	13	960	33	500	2	○	
119	132	11	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	35	12	983	34	500	2	○	
120	133	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	18	24	920	43	500	2	○	
121	50	10	25	2.1	400	2h	25	0.1	350	10h	50	30	601	62	450	1	○	
122	51	11	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	48	30	594	59	450	1	○	
123	52	11	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	20	28	861	20	450	1	○	
124	53	9	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	32	32	605	58	450	1	○	
125	54	11	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	45	30	598	60	450	1	○	
126	55	9	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	48	28	604	59	450	1	○	
127	56	11	25	2.1	400	2h	25	0.1	350	10h	51	30	608	55	450	1	○	
128	57	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	20	20	1201	10	450	3	○	
129	58	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	46	28	861	23	450	2	○	
130	59	11	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	35	25	940	18	450	2	○	
131	60	11	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	15	18	1210	9	450	3	○	
132	141	11	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	35	25	946	45	550	2	○	
133	142	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	52	29	857	42	450	2	○	
134	143	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	58	30	771	52	550	1	○	
135	144	10	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	69	32	911	49	550	1	○	
136	145	11	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	62	32	871	43	450	1	○	
137	146	9	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	28	24	944	52	450	2	○	
138	147	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	17	19	1028	32	550	2	○	
139	148	10	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	78	30	1295	21	550	2	○	
140	149	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	5	10	1467	7	600	4	○	
141	150	11	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	16	15	948	43	450	3	○	

本発明例

本発明例

「時間のh」は時間(hours)を意味する。
 ①は、「合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が10μm以上のものの単位面積当たりの個数」を意味する。
 ②は、「結晶粒径」を意味する。

表 9

区分	合金 No.	製造条件										特性					
		冷却		1回目圧延		1回目熱処理		2回目圧延		2回目熱処理		② (μm)	引張 強度 (MPa)	導電率 (%)	耐熱 温度 (℃)	曲げ加工性 B (R/Y)	
		速度 (℃/s)	温度 (℃)	厚さ (mm)	温度 (℃)	厚さ (mm)	時間	温度 (℃)	厚さ (mm)	時間	温度 (℃)						厚さ (mm)
1	1 ^a	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	>100	81	623	41	500	3	×
2	2 ^a	9	25	1.9	400	2h	25	0.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	3 ^a	10	25	1.8	400	2h	25	0.1	350	10h	>100	35	1000	15	350	5	×
4	4 ^a	11	25	1.8	400	3h	25	1.1	350	10h	>100	89	432	51	350	3	×
5	9	0.2 ^a	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	>100	93	600	42	440	3	×
6	9	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	>100	98	550	75	400	3	×
7	24	0.2 ^a	25	2.1	400	2h	25	0.1	350	10h	>100	85	510	26	350	3	×
8	24	10	25	2.1	400	2h	25	0.1	350	10h	>100	52	723	29	350	3	×
9	39	0.2 ^a	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	>100	39	700	45	350	3	×
10	39	9	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	>100	42	720	45	350	3	×
11	41	0.2 ^a	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	>100	43	710	43	350	3	×
12	41	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	>100	45	750	30	350	3	×
13	62	0.2 ^a	25	2.1	400	2h	25	0.1	350	10h	>100	49	700	23	350	3	×
14	62	11	25	2.1	400	2h	25	0.1	350	10h	>100	41	780	28	350	3	×
15	98	0.2 ^a	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	>100	48	720	40	350	3	×
16	98	10	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	>100	52	750	39	350	3	×
17	134 ^a	9	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	>100	15	980	15	350	4	×
18	135 ^a	10	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	>100	38	1420	2	350	7	×
19	136 ^a	11	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	>100	12	1205	8	350	6	×
20	137 ^a	10	25	2.1	400	2h	25	0.1	350	10h	>100	3	1063	15	350	5	×
21	138 ^a	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	>100	3	1059	12	350	5	×
22	129 ^a	11	25	2.1	400	2h	25	0.1	350	10h	>100	2	1059	12	350	5	×
23	140 ^a	11	25	2.0	400	2h	25	0.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—

比較例

比較例

「#」は、化学組成が本発明で規定される範囲を外れることを意味する。

「*」は、製造条件が本発明で規定される範囲を外れることを意味する。

「時間」の「h」は、時間(hours)を意味する。

①は、「合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が10 μm以上のものの単位面積当たりの個数」を意味する。

②は、「結晶粒径」を意味する。

曲げ加工性の欄の「評価」は、引張強度 TS が 800MPa 以下の板材では $B \leq 2.0$ を満たすもの、引張強度 TS が 800MPa を超える板材では下記の (b) 式を満たす場合を「○」とし、これらを満たさない場合を「×」とした。

5
$$B \leq 41.2686 - 39.4583 \times \exp[-\{(TS - 615.675) / 2358.08\}^2] \quad \dots (b)$$

図 6 は、各実施例の引張強度と導電率との関係を示す図である。なお、図 6 には、実施例 1 および 2 における本発明例の値をプロットしてある。

表 5 ～ 9 および図 6 に示すように、本発明例 1 ～ 141 では、化学組成、ならびに析出物および介在物の合計個数が本発明で規定される範囲にあるので、引張強度および導電率が前述の (a) 式を満たしていた。従って、これらの合金は、導電率および引張強度のバランスが Be 添加 Cu 合金と同程度またはそれ以上の高いレベルにあるといえる。また、本発明例 121 ～ 131 は、同一成分系で添加量
10 および／または製造条件を微調整した例である。これらの合金については図 6 中の「△」で示すような引張強度と導電率との関係を有し、従来知られている Cu 合金の特性を持った Cu 合金であるといえる。このように、本発明の Cu 合金は、引張強度および導電率のバリエーションが豊富であることが分かる。また、耐熱
15 温度においても、500℃といずれも高い水準が維持されていた。さらに、曲げ特性も良好であった。

一方、比較例 1 ～ 4 および 17 ～ 23 は、Cr、Ti および Zr のいずれかの含有量が本発明で規定される範囲を外れ、曲げ加工性に劣っていた。特に、比較例 17 ～ 23 は、第 1 群 ～ 第 5 群の元素の合計
20 含有量も本発明で規定される範囲を外れるので、導電率が低かった。

比較例 5 ～ 16 はいずれも本発明で規定される化学組成を有する

合金の例である。しかし、5、7、9、11、13 および 15 は鑄込み後の冷却速度が遅く、また、比較例 6、8、10、12、14 および 16 は溶体化処理を行ったために、いずれも析出物および介在物の合計個数が本発明で規定される範囲を上回り、曲げ加工性に劣っていた。更に、溶体化処理を実施した比較例は、同じ化学組成の本発明の合金（本発明例の 5、21、37、39、49 および 85 と比較し、引張強度および導電率に劣る。

比較例 2 および 23 は、2 回目圧延で耳割れがひどく試料採取が不可能であったため特性評価に到らなかった。

実施例 2

次に、プロセスの影響を調査するために、表 2 ～ 表 4 に示す No.67、114 および 127 の化学組成を有する Cu 合金を高周波溶解炉で溶製し、セラミックス製の鑄型に深さ 15mm まで鑄込み、厚み 15mm×幅 100mm×長さ 130mm の鑄片を得た後、鑄造直後の温度である 900℃ から 450℃ までの温度域において噴霧冷却により所定の冷却速度で冷却した。この鑄片から表 10 ～ 12 に示す条件で供試材を作製した。得られた供試材について、上記と同様に、析出物および介在物の合計個数、引張強度、導電率、耐熱温度および曲げ加工性を調査した。これらの結果も表 10 ～ 12 に併記する。

表 10

区分	合金 No.	製造条件												特性									
		1回目圧延			2回目圧延			2回目熱処理			3回目圧延			3回目熱処理			① (個/mm ²)(μm)	②	引張 強度 (MPa)	導電 率 (%)	耐熱 温度 (℃)	曲げ加工性	
		冷却 速度 (℃/s)	温度 (℃)	厚さ (mm)	温度 (℃)	厚さ (mm)	時間	雰囲気	温度 (℃)	厚さ (mm)	時間	雰囲気	温度 (℃)	厚さ (mm)	時間	雰囲気						B (R/t)	評価
142	67	0.5	25	8.1	25	0.1	350	10h	Ar	—	—	—	—	—	—	60	12	954	32	500	2	○	
143	67	2.0	25	7.8	25	0.1	350	10h	Ar	—	—	—	—	—	—	58	18	951	33	500	2	○	
144	67	10.0	25	8.0	25	0.1	350	10h	Ar	—	—	—	—	—	—	66	15	948	35	500	2	○	
145	67	0.5	25	5.1	25	0.1	350	10h	Ar	—	—	—	—	—	—	40	5	1051	27	500	3	○	
146	67	2.0	25	4.9	25	0.1	350	10h	Ar	—	—	—	—	—	—	10	2	1060	21	500	3	○	
147	67	10.0	25	4.9	25	0.1	350	10h	Ar	—	—	—	—	—	—	0	3	1065	22	500	3	○	
148	67	5.0	25	0.6	25	0.2	350	10h	Ar	—	—	—	—	—	—	63	16	953	32	400	2	○	
149	67	0.5	25	0.6	25	0.2	350	10h	Ar	—	—	—	—	—	—	42	3	1052	24	500	3	○	
150	67	0.5	25	0.6	200	0.2	350	10h	Ar	25	0.1	300	1h	Ar	45	2	1148	15	500	3	○		
151	67	0.5	25	0.6	250	0.2	350	10h	Ar	200	0.1	300	2h	Ar	39	2	1150	15	500	3	○		
152	67	0.5	25	0.6	250	0.2	350	10h	Ar	25	0.1	280	8h	Ar	48	5	1082	20	500	3	○		
153	67	2.0	25	0.6	25	0.2	400	1h	Ar	—	—	—	—	—	28	4	1050	25	500	3	○		
154	67	10.0	25	0.6	200	0.2	350	10h	Ar	—	—	—	—	—	15	0.9	1115	21	500	3	○		
155	67	10.0	25	0.6	200	0.1	300	20h	Ar	—	—	—	—	—	0	1	1115	24	500	3	○		
156	67	10.0	50	0.6	200	0.1	400	30m	Ar	—	—	—	—	—	0	0	1116	25	500	3	○		
157	67	10.0	100	0.6	200	0.1	350	10h	真空	—	—	—	—	—	0	0.9	1115	27	500	3	○		
158	67	10.0	350	0.6	250	0.1	350	10h	Ar	—	—	—	—	—	0	2	1110	25	500	3	○		
159	67	10.0	450	0.6	25	0.1	350	10h	真空	—	—	—	—	—	0	13	952	28	500	2	○		
160	67	10.0	25	0.6	25	0.1	400	2h	Ar	—	—	—	—	—	0	5	1001	24	500	2	○		
161	67	10.0	25	0.6	25	0.1	400	30m	真空	—	—	—	—	—	0	3	1048	23	500	3	○		
162	67	10.0	25	0.6	200	0.1	350	10h	Ar	—	—	—	—	—	42	0.5	1249	15	500	3	○		
163	67	10.0	25	0.6	25	0.1	350	10h	Ar	—	—	—	—	—	72	15	952	30	500	2	○		
164	114	0.5	25	8.1	25	0.1	350	10h	Ar	—	—	—	—	—	65	21	834	45	500	2	○		
165	114	2.0	25	7.8	25	0.1	350	10h	真空	—	—	—	—	—	55	25	840	41	500	2	○		
166	114	10.0	25	8.0	25	0.1	350	10h	Ar	—	—	—	—	—	62	22	832	43	500	2	○		
167	114	0.5	25	5.1	25	0.1	350	10h	Ar	—	—	—	—	—	45	13	920	35	500	2	○		
168	114	2.0	25	4.9	25	0.1	325	18h	Ar	—	—	—	—	—	43	12	928	36	500	2	○		
169	114	10.0	25	4.9	25	0.1	300	24h	Ar	—	—	—	—	—	0	15	970	35	500	2	○		
170	114	5.0	25	0.6	25	0.2	350	10h	Ar	—	—	—	—	—	54	23	847	46	400	2	○		
171	114	0.5	25	0.6	25	0.2	350	10h	Ar	—	—	—	—	—	52	5	1014	29	500	3	○		

本発明例

本発明例

「時間」の「h」は、時間(hours)を意味する。
「雰囲気」の「Ar」はアルゴンガス雰囲気、「真空」は13.3Paの真空中、「大気」は大気中で時効を行ったことを意味する。
①は、「合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が10μm以上のものの単位面積当たりの個数」を意味する。
②は、「結晶粒径」を意味する。

表 11

区分	合金 №	製造条件												特性												
		1回目圧延			1回目熱処理			2回目圧延			2回目熱処理			3回目圧延			3回目熱処理			① (個/mm ²) (μm)	②	引張 強度 (MPa)	導電 率 (%)	耐熱 温度 (℃)	曲げ加工性 B (R/t)	評価
		冷却 速度 (℃/s)	温度 (℃)	厚さ (mm)	温度 (℃)	時間	雰囲気	温度 (℃)	厚さ (mm)	温度 (℃)	時間	雰囲気	温度 (℃)	厚さ (mm)	温度 (℃)	時間	雰囲気									
	172	114	0.5	25	0.6	2h	Ar	25	0.2	350	10h	真空	25	0.1	300	1h	Ar	54	1	1076	28	500	3		○	
	173	114	0.5	25	0.6	2h	Ar	25	0.2	350	10h	真空	25	0.1	300	2h	Ar	45	2	1091	26	500	3		○	
	174	114	0.5	25	0.6	2h	Ar	25	0.2	350	10h	Ar	25	0.1	280	8h	Ar	55	15	952	35	500	2		○	
	175	114	2.0	25	0.6	2h	Ar	25	0.2	400	1h	Ar	—	—	—	—	—	35	17	962	34	500	2		○	
	176	114	10.0	25	0.6	2h	Ar	25	0.2	350	10h	Ar	—	—	—	—	—	25	6	1046	24	500	3		○	
	177	114	10.0	25	0.6	2h	真空	25	0.1	300	20h	Ar	—	—	—	—	—	0	5	1025	25	500	2		○	
	178	114	10.0	50	0.6	2h	真空	25	0.1	400	30m	Ar	—	—	—	—	—	0	6	1027	22	500	2		○	
	179	114	10.0	100	0.6	2h	真空	25	0.1	350	10h	真空	—	—	—	—	—	0	7	1029	23	500	2		○	
	180	114	10.0	350	0.6	2h	真空	25	0.1	350	10h	Ar	—	—	—	—	—	0	3	1049	21	500	2		○	
	181	114	10.0	450	0.6	2h	真空	25	0.1	350	10h	Ar	—	—	—	—	—	0	27	840	48	500	2		○	
	182	114	10.0	25	0.6	550	10m	Ar	25	0.1	400	2h	Ar	—	—	—	—	0	15	968	30	500	2		○	
	183	114	10.0	25	0.6	500	10m	Ar	25	0.1	400	30m	Ar	—	—	—	—	0	12	964	34	500	2		○	
	184	114	10.0	25	0.6	350	72h	Ar	200	0.1	350	10h	Ar	—	—	—	—	39	2	1142	27	500	3		○	
	185	114	10.0	25	0.6	350	72h	Ar	200	0.1	—	—	—	—	—	—	—	25	0.5	1005	21	450	2		○	
	186	114	10.0	25	0.6	280	72h	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	—	—	—	—	65	21	847	49	500	2		○	
	187	127	0.5	25	7.9	400	2h	Ar	25	0.1	350	10h	真空	—	—	—	—	75	23	864	40	500	2		○	
	188	127	2.0	25	7.9	400	2h	Ar	25	0.1	350	10h	真空	—	—	—	—	42	21	869	41	500	2		○	
	189	127	10.0	25	7.8	400	2h	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	—	—	—	—	65	25	860	45	500	2		○	
	190	127	0.5	25	5.0	400	2h	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	—	—	—	—	18	14	950	36	500	2		○	
	191	127	2.0	25	5.0	400	2h	Ar	25	0.1	325	18h	Ar	—	—	—	—	21	13	954	32	500	2		○	
	192	127	10.0	25	4.9	400	2h	Ar	25	0.1	300	24h	Ar	—	—	—	—	0	6	1004	27	500	2		○	
	193	127	0.2	25	0.6	400	2h	Ar	25	0.2	350	10h	Ar	—	—	—	—	17	17	945	33	350	2		○	
	194	127	0.5	25	0.6	400	2h	Ar	25	0.2	350	10h	Ar	—	—	—	—	0	6	1085	25	500	3		○	
	195	127	0.5	25	0.6	400	2h	Ar	200	0.2	350	10h	Ar	25	0.1	300	1h	Ar	0	4	1112	25	500	3		○
	196	127	0.5	25	0.6	400	2h	Ar	200	0.2	350	10h	Ar	25	0.15	—	—	0	1	1012	22	450	2		○	
	197	127	0.5	25	0.5	400	2h	Ar	200	0.2	350	10h	Ar	250	0.1	300	2h	真空	0	2	1125	20	500	3		○
	198	127	0.5	25	0.6	400	2h	Ar	25	0.2	350	10h	Ar	25	0.1	280	8h	Ar	5	6	1022	23	500	2		○
	199	127	2.0	25	0.6	400	2h	Ar	25	0.2	400	1h	Ar	—	—	—	—	0	5	1026	21	500	2		○	
	200	127	10.0	25	0.6	400	2h	Ar	25	0.2	350	10h	Ar	—	—	—	—	0	8	1083	22	500	3		○	
	201	127	10.0	25	0.6	400	2h	真空	25	0.1	300	20h	Ar	—	—	—	—	12	5	1058	27	500	3		○	

本発明例

本発明例

「時間」の「h」は、時間(hours)を意味する。

「雰囲気」の「Ar」はアルゴンガス雰囲気、「真空」は13.3Paの真空中、「大気」は大気中で時刻を行ったことを意味する。

①は、「合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が10μm以上のものの単位面積当たりの個数」を意味する。

②は、「結晶粒径」を意味する。

表 12

区分	合金 No.	製造条件										特性										
		冷却		1回目圧延		1回目熱処理		2回目圧延		2回目熱処理		3回目圧延		① (個/mm ²)	② (μm)							
		速度 (°C/s)	温度 (°C)	厚さ (mm)	温度 (°C)	時間	雰囲気	温度 (°C)	厚さ (mm)	温度 (°C)	時間	雰囲気	温度 (°C)			厚さ (mm)						
本発明例	202	127	10.0	50	400	2h	真空	200	0.1	400	30m	—	—	16	1	1130	23	500	3	○		
	203	127	10.0	100	400	2h	真空	200	0.1	350	10h	—	—	14	1	1134	22	500	3	○		
	204	127	10.0	350	400	2h	真空	25	0.1	350	10h	—	—	19	2	1085	25	500	3	○		
	205	127	10.0	450	400	2h	真空	25	0.1	350	10h	—	—	15	19	903	36	500	2	○		
	206	127	10.0	25	550	10m	Ar	25	0.1	400	2h	—	—	16	5	1004	29	500	2	○		
	207	127	10.0	25	500	10m	Ar	25	0.1	400	30m	—	—	18	6	1031	28	500	2	○		
	208	127	10.0	25	350	72h	Ar	25	0.1	350	10h	—	—	0	0.2	1262	19	500	3	○		
209	127	10.0	25	280	72h	Ar	25	0.1	350	10h	—	—	25	18	909	35	500	2	○			
比較例	24	67	0.2*	25	400	2h	Ar	25	0.1	350	10h	真空	—	—	>100	72	502	10	350	3	×	
	25	67	0.2*	25	400	2h	Ar	25	0.1	350	10h	真空	—	—	>100	32	798	20	350	3	×	
	26	67	10.0	500*	400	2h	真空	25	0.1	350	10h	真空	—	—	>100	52	698	30	350	3	×	
	27	67	10.0	25	260*	10m	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	—	—	>100	41	798	15	350	4	×	
	28	67	10.0	25	600*	75h*	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	—	—	>100	40	702	25	350	3	×	
	29	114	0.2*	25	7.9	400	2h	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	—	—	>100	86	486	32	350	4	×
	30	114	0.2*	25	5.0	400	2h	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	—	—	>100	79	686	49	350	3	×
	31	114	10.0	500*	400	2h	真空	25	0.1	350	10h	Ar	—	—	>100	62	618	35	350	3	×	
	32	114	10.0	25	260*	10m	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	—	—	>100	46	706	20	350	3	×	
	33	114	10.0	25	600*	75h*	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	—	—	>100	59	635	31	350	3	×	
	34	127	0.2*	25	8.0	400	2h	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	—	—	>100	68	504	18	350	3	×
	35	127	0.2*	25	5.0	400	2h	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	—	—	>100	39	712	10	350	3	×
	36	127	10.0	500*	400	2h	真空	25	0.1	350	10h	Ar	—	—	>100	55	639	30	350	3	×	
	37	127	10.0	25	260*	10m	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	—	—	>100	49	729	34	350	4	×	
38	127	10.0	25	600*	75h*	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	—	—	>100	52	657	26	350	3	×		

表 10～12 ならびに図 6 に示すように、本発明例 142～209 では、冷却条件、圧延条件および時効処理条件のいずれもが本発明で規定される範囲にあるので、析出物および介在物の合計個数が本発明で規定される範囲の Cu 合金を製造することができた。

- 5 このため、本発明例ではいずれも、引張強度および導電率が前述の (a) 式を満たしていた。また、耐熱温度も高い水準が維持され、曲げ加工性も良好であった。

一方、比較例 24～38 では、冷却速度、圧延温度および熱処理温度が本発明範囲から外れるため、析出物が粗大化し析出物の分布
10 が本願発明範囲から外れ曲げ加工性も低下する。

実施例 3

表 13 に示す化学組成を有する合金を大気中、高周波炉にて溶解し、下記の 2 種類の方法で連続鋳造した。液相線温度から 450℃
15 までの平均冷却速度は、一次冷却と水噴霧を用いた二次冷却によって制御した。なお、それぞれの方法において、溶解中は溶湯上部に木炭の粉末を適量添加して溶湯表面部を還元雰囲気とした。

表 13

化学組成(質量%、残部:Cuおよび不純物)					
Cr	Ti	Zr	Sn	P	Ag
1.01	1.49	0.05	0.4	0.1	0.2

< 連続鋳造方法 >

(1) 横引きでは、上継ぎにて保持炉に注湯したが、その後は同様に
20 木炭を添加して酸化を防止し、グラファイトモールドを用いた間欠引き抜きで鋳片を得た。平均引き抜き速度は 200mm/min であった。

(2) 縦引き法では、タンディッシュに注湯後は同じく木炭で酸化

を防止し、タンディッシュから鑄型内へはジルコニア製浸漬ノズルで同じく木炭粉末で覆った層を介して溶湯プール中へ連続注湯した。鑄型は銅合金製水冷鑄型に厚さが 4mm のグラファイトを内張したものを用い、平均速度 150mm で連続引き抜きした。

- 5 なお、それぞれの冷却速度は、鑄型を出た後の表面を熱電対で数カ所測り、伝熱計算との併用によって算出した。

- 得られた鑄片は表面研削した後、表 1 4 に示す条件で冷間圧延、熱処理、冷間圧延および熱処理を施し、最終的に厚さ 200 μ m の薄帯を得た。得られた薄帯を用い、上記と同様に、析出物および
- 10 介在物の合計個数、引張強度、導電率、耐熱温度ならびに曲げ加工性を調査した。これらの結果も表 1 4 に併記する。

表 14

製造条件														特性					
鋳造方法	鋳片断面 (mm×mm)	鋳込温度 (°C)	冷却速度 (°C/s)	1回目圧延		1回目熱処理		2回目圧延		2回目熱処理		① (個/mm ²)	② (μm)	引張強度 (MPa)	導電率 (%)	耐熱温度 (°C)	曲げ加工性		
				温度 (°C)	厚さ (mm)	温度 (°C)	時間	雰囲気 気	温度 (°C)	厚さ (mm)	温度 (°C)						時間	雰囲気 気	B (R/t)
横引き	25×60	1350	25	25	2.5	400	2h	Ar	25	0.2	350	4h	Ar	5	1180	40	500	1	○
				280	5	400	2h	Ar	200	0.2	350	4h	Ar	2	1250	42	500	1	○

①は、「合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が10μm以上のものの単位面積当たりの個数」を意味する。

②は、「結晶粒径」を意味する。

表 1 4 に示すように、いずれの鑄造方法においても高い引張強度と導電率の合金が得られ、本発明方法が実際の鑄造機に適用できることが分かった。

5 実施例 4

安全工具への適用を評価すべく、以下の方法で試料を作製し、摩耗性（ビッカース硬度）および耐火花性を評価した。

表 1 5 に示す合金を大気中、高周波炉にて溶解し、ダービル法によって金型鑄造した。即ち、図 7 (a) に示すような状態で金型を保持し、木炭粉末で還元雰囲気を確保しながら約 1300℃ の溶湯を金型に注湯した後、これを図 7 (b) に示す様に傾転して図 7 (c) の状態で凝固させて鑄片を作製した。金型は厚さが 50mm の鑄鉄製としその内部に冷却用穴を開けて空気冷却できるように配管した。鑄片は注湯が容易になるように楔形とし、下断面が 30×300、上断面が 50×400mm、高さが 700mm とした。

得られた鑄片の下端から 300mm までの部分を採取して表面研削後、冷間圧延（30→10mm）→熱処理（375℃×16h）を施し、厚さ 10mm の板を得た。これらの板を用い、上記の方法により析出物および介在物の合計個数、引張強度、導電率、耐熱温度および曲げ加工性を調査し、更に、下記の方法により耐摩耗性、熱伝導度および耐火花発生性を調査した。これらの結果を表 1 5 に併記する。

< 耐摩耗性 >

供試材からそれぞれ幅 10mm×長さ 10mm の試験片を採取し、圧延面に垂直で、且つ圧延方向と平行な断面を鏡面研磨し、JIS Z 2244 に規定される方法により、25℃、荷重 9.8N でのビッカース硬さを測定した。

< 熱伝導度 >

熱伝導度〔TC(W/m・K)〕は、上記の導電率〔IACS(%)〕を、図 5 中に記載の式「 $TC = 14.804 + 3.8172 \times IACS$ 」から求めた。

< 耐火花発生性 >

- 5 回転数が 12000rpm の卓上グラインダーを使用し JIS G 0566 に規定される方法に準じた火花試験を行い、目視により火花発生の有無を確認した。

なお、下断面から 100mm 位置の鑄型内壁面下 5mm の位置に熱電対を挿入して測温し、伝熱計算から得た液相線に基づいて求め
10 た 450℃までの平均冷却速度は、10℃/s であった。

表 15

区分	組成(wt%)					① (個/mm ³)	② (μm)	引張 強度 (MPa)	導電率 (%)	耐熱 温度 (°C)	曲げ加工性		耐摩 耗性 (Hv)	熱伝 導度 (W/m·K)	火花 発生の 有無
	Cr	Ti	Zr	Sn	P	Ag					B	評価			
210	1.5	0.8	1.00	1.00	0.01	0.10	28	25	42	400	1	○	287	175	無し
211	1.0	1.5	-	0.40	-	-	10	12	28	450	2	○	369	122	無し
212	0.5	1.0	0.01	0.80	0.02	0.80	21	20	40	450	1	○	307	167	無し
213	1.0	1.0	0.60	0.50	0.05	0.30	25	18	30	450	2	○	312	129	無し
39	-	6.00	5.20	-	0.10	0.50	>100	2	1	350	6	×	425	19	有り
40	5.00	0.05	5.5	0.10	0.10	-	>100	1	1	350	6	×	400	20	有り

①は、「合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が10 μ m以上のものの単位面積当たりの個数」を意味する。

②は、「結晶粒径」を意味する。

表 1 5 に示すように、本発明例 210～213 では、耐摩耗性が良好で、熱伝導度も大きく、火花が観察されることはなかった。一方、比較例 39 および 40 は、いずれも本発明で規定される化学組成を満たさないため、熱伝導度が小さく、火花が観察された。

5

産業上の利用可能性

本発明によれば、Be 等の環境に有害な元素を含まない Cu 合金であって、製品バリエーションが豊富であり、更に、高温強度および加工性にも優れ、更に、安全工具用材料に要求される性能、
10 即ち、熱伝導度、耐摩耗性および耐火花発生性にも優れる Cu 合金、およびその製造方法を提供することができる。

請求の範囲

1. 質量%で、Cr: 0.01~4.0%、Ti: 0.01~5.0%およびZr: 0.01~5.0%の中から選ばれた2種以上を含有し、残部がCuおよび不純物からなり、合金中に存在する析出物および介在物のうち
5 粒径が $10\mu\text{m}$ 以上のものの単位面積当たりの個数が合計で100個/ mm^2 以下であることを特徴とするCu合金。

2. 質量%で、Cr: 0.01~4.0%、Ti: 0.01~5.0%およびZr: 0.01~5.0%の中から選ばれた2種以上、ならびにAg: 0.1~5.0%を
10 含有し、残部がCuおよび不純物からなり、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が $10\mu\text{m}$ 以上のものの単位面積当たりの個数が合計で100個/ mm^2 以下であることを特徴とするCu合金。

3. 質量%で、Cr: 0.01~4.0%、Ti: 0.01~5.0%およびZr: 0.01~5.0%の中から選ばれた2種以上を含有し、更に下記の第1群から第3群までのうち少なくとも1つの群から選ばれた1種以上の成分を総量で5.0%以下含み、残部がCuおよび不純物からなり、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が $10\mu\text{m}$ 以上のものの単位面積当たりの個数が合計で100個/ mm^2
15 以下であることを特徴とするCu合金。

第1群: 質量%で、それぞれ0.001~0.5%のPおよびB

第2群: 質量%で、それぞれ0.01~5.0%のSn、Mn、Fe、Co、Al、Si、Nb、Ta、Mo、V、WおよびGe

第3群: 質量%で、それぞれ0.01~3.0%のZn、Ni、Teおよび
25 Se

4. 質量%で、Cr: 0.01~4.0%、Ti: 0.01~5.0%およびZr: 0.01~5.0%の中から選ばれた2種以上、ならびにAg: 0.1~5.0%を

含有し、更に下記の第1群から第3群までのうち少なくとも1つの群から選ばれた1種以上の成分を総量で5.0%以下含み、残部がCuおよび不純物からなり、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が $10\mu\text{m}$ 以上のものの単位面積当たりの個数が合計で $100\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であることを特徴とするCu合金。

第1群：質量%で、それぞれ0.001~0.5%のPおよびB

第2群：質量%で、それぞれ0.01~5.0%のSn、Mn、Fe、Co、Al、Si、Nb、Ta、Mo、V、WおよびGe

第3群：質量%で、それぞれ0.01~3.0%のZn、Ni、TeおよびSe

5. 質量%で、Cr：0.01~4.0%、Ti：0.01~5.0%およびZr：0.01~5.0%の中から選ばれた2種以上を含有し、更にMg、Li、Caおよび希土類元素の中から選ばれた1種以上を合計で0.001~2.0%含み、残部がCuおよび不純物からなり、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が $10\mu\text{m}$ 以上のものの単位面積当たりの個数が合計で $100\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であることを特徴とするCu合金。

6. 質量%で、Cr：0.01~4.0%、Ti：0.01~5.0%およびZr：0.01~5.0%の中から選ばれた2種以上、ならびにAg：0.1~5.0%を含有し、更にMg、Li、Caおよび希土類元素の中から選ばれた1種以上を合計で0.001~2.0%含み、残部がCuおよび不純物からなり、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が $10\mu\text{m}$ 以上のものの単位面積当たりの個数が合計で $100\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であることを特徴とするCu合金。

7. 質量%で、Cr：0.01~4.0%、Ti：0.01~5.0%およびZr：0.01~5.0%の中から選ばれた2種以上を含有し、下記の第1群から

第3群までのうち少なくとも1つの群から選ばれた1種以上の成分を総量で5.0%以下含み、更にMg、Li、Caおよび希土類元素の中から選ばれた1種以上を合計で0.001~2.0%含み、残部がCuおよび不純物からなり、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が $10\mu\text{m}$ 以上のものの単位面積当たりの個数が合計で $100\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であることを特徴とするCu合金。

第1群：質量%で、それぞれ0.001~0.5%のPおよびB

第2群：質量%で、それぞれ0.01~5.0%のSn、Mn、Fe、Co、Al、Si、Nb、Ta、Mo、V、WおよびGe

第3群：質量%で、それぞれ0.01~3.0%のZn、Ni、TeおよびSe

8. 質量%で、Cr：0.01~4.0%、Ti：0.01~5.0%およびZr：0.01~5.0%の中から選ばれた2種以上、ならびにAg：0.1~5.0%を含有し、下記の第1群から第3群までのうち少なくとも1つの群から選ばれた1種以上の成分を総量で5.0%以下含み、更にMg、Li、Caおよび希土類元素の中から選ばれた1種以上を合計で0.001~2.0%含み、残部がCuおよび不純物からなり、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が $10\mu\text{m}$ 以上のものの単位面積当たりの個数が合計で $100\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であることを特徴とするCu合金。

第1群：質量%で、それぞれ0.001~0.5%のPおよびB

第2群：質量%で、それぞれ0.01~5.0%のSn、Mn、Fe、Co、Al、Si、Nb、Ta、Mo、V、WおよびGe

第3群：質量%で、それぞれ0.01~3.0%のZn、Ni、TeおよびSe

9. 質量%で、Cr：0.01~4.0%、Ti：0.01~5.0%およびZr：0.01~5.0%の中から選ばれた2種以上、ならびに、Bi、Tl、Rb、Cs、

Sr、Ba、Tc、Re、Os、Rh、In、Pd、Po、Sb、Hf、Au および Ga
の中から選ばれた 1 種以上を総量で 0.001~0.3% 含有し、残部
が Cu および不純物からなり、合金中に存在する析出物および
介在物のうち粒径が 10 μ m 以上のものの単位面積当たりの個数
5 が合計で 100 個/mm² 以下であることを特徴とする Cu 合金。

10 10. 質量%で、Cr: 0.01~4.0%、Ti: 0.01~5.0% および Zr: 0.01
~5.0% のの中から選ばれた 2 種以上、ならびに Ag: 0.1~5.0% を
含有し、更に Bi、Tl、Rb、Cs、Sr、Ba、Tc、Re、Os、Rh、In、
Pd、Po、Sb、Hf、Au および Ga のの中から選ばれた 1 種以上を総
10 量で 0.001~0.3% 含み、残部が Cu および不純物からなり、合
金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が 10 μ m 以上の
ものの単位面積当たりの個数が合計で 100 個/mm² 以下である
ことを特徴とする Cu 合金。

15 11. 質量%で、Cr: 0.01~4.0%、Ti: 0.01~5.0% および Zr: 0.01
~5.0% のの中から選ばれた 2 種以上を含有し、更に下記の第 1 群
から第 3 群までのうち少なくとも 1 つの群から選ばれた 1 種
以上の成分を総量で 5.0% 以下含み、更に Bi、Tl、Rb、Cs、Sr、
Ba、Tc、Re、Os、Rh、In、Pd、Po、Sb、Hf、Au および Ga の中
から選ばれた 1 種以上を総量で 0.001~0.3% 含み、残部が Cu
20 および不純物からなり、合金中に存在する析出物および介在物
のうち粒径が 10 μ m 以上のものの単位面積当たりの個数が合計
で 100 個/mm² 以下であることを特徴とする Cu 合金。

第 1 群: 質量%で、それぞれ 0.001~0.5% の P および B

第 2 群: 質量%で、それぞれ 0.01~5.0% の Sn、Mn、Fe、Co、
25 Al、Si、Nb、Ta、Mo、V、W および Ge

第 3 群: 質量%で、それぞれ 0.01~3.0% の Zn、Ni、Te および
Se

1 2. 質量%で、Cr: 0.01~4.0%、Ti: 0.01~5.0%および Zr: 0.01
~5.0%の中から選ばれた2種以上、ならびに Ag: 0.1~5.0%を
含有し、更に下記の第1群から第3群までのうち少なくとも1
つの群から選ばれた1種以上の成分を総量で 5.0%以下含み、
5 更に Bi、Tl、Rb、Cs、Sr、Ba、Tc、Re、Os、Rh、In、Pd、Po、
Sb、Hf、AuおよびGaの中から選ばれた1種以上を総量で 0.001
~0.3%含み、残部がCuおよび不純物からなり、合金中に存在
する析出物および介在物のうち粒径が 10 μ m以上のものの単位
面積当たりの個数が合計で 100 個/mm²以下であることを特徴
10 とするCu合金。

第1群: 質量%で、それぞれ 0.001~0.5%のPおよびB

第2群: 質量%で、それぞれ 0.01~5.0%の Sn、Mn、Fe、Co、
Al、Si、Nb、Ta、Mo、V、WおよびGe

第3群: 質量%で、それぞれ 0.01~3.0%の Zn、Ni、Teおよび
15 Se

1 3. 質量%で、Cr: 0.01~4.0%、Ti: 0.01~5.0%および Zr: 0.01
~5.0%の中から選ばれた2種以上を含有し、Mg、Li、Ca およ
び希土類元素の中から選ばれた1種以上を合計で 0.001~2.0%
含み、更に Bi、Tl、Rb、Cs、Sr、Ba、Tc、Re、Os、Rh、In、Pd、
20 Po、Sb、Hf、AuおよびGaの中から選ばれた1種以上を総量で
0.001~0.3%含み、残部がCuおよび不純物からなり、合金中に
存在する析出物および介在物のうち粒径が 10 μ m以上のものの
単位面積当たりの個数が合計で 100 個/mm²以下であることを
特徴とするCu合金。

25 1 4. 質量%で、Cr: 0.01~4.0%、Ti: 0.01~5.0%および Zr: 0.01
~5.0%の中から選ばれた2種以上、ならびに Ag: 0.1~5.0%を
含有し、Mg、Li、Ca および希土類元素の中から選ばれた1種

以上を合計で 0.001~2.0% 含み、更に Bi、Tl、Rb、Cs、Sr、Ba、Tc、Re、Os、Rh、In、Pd、Po、Sb、Hf、Au および Ga の中から選ばれた 1 種以上を総量で 0.001~0.3% 含み、残部が Cu および不純物からなり、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が 10 μ m 以上のものの単位面積当たりの個数が合計で 100 個/mm² 以下であることを特徴とする Cu 合金。

1 5 . 質量%で、Cr: 0.01~4.0%、Ti: 0.01~5.0% および Zr: 0.01~5.0% の中から選ばれた 2 種以上を含有し、下記の第 1 群から第 3 群までのうち少なくとも 1 つの群から選ばれた 1 種以上の成分を総量で 5.0% 以下含み、Mg、Li、Ca および希土類元素の中から選ばれた 1 種以上を合計で 0.001~2.0% 含み、更に Bi、Tl、Rb、Cs、Sr、Ba、Tc、Re、Os、Rh、In、Pd、Po、Sb、Hf、Au および Ga の中から選ばれた 1 種以上を総量で 0.001~0.3% 含み、残部が Cu および不純物からなり、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が 10 μ m 以上のものの単位面積当たりの個数が合計で 100 個/mm² 以下であることを特徴とする Cu 合金。

第 1 群: 質量%で、それぞれ 0.001~0.5% の P および B

第 2 群: 質量%で、それぞれ 0.01~5.0% の Sn、Mn、Fe、Co、Al、Si、Nb、Ta、Mo、V、W および Ge

第 3 群: 質量%で、それぞれ 0.01~3.0% の Zn、Ni、Te および Se

1 6 . 質量%で、Cr: 0.01~4.0%、Ti: 0.01~5.0% および Zr: 0.01~5.0% の中から選ばれた 2 種以上、ならびに Ag: 0.1~5.0% を含有し、下記の第 1 群から第 3 群までのうち少なくとも 1 つの群から選ばれた 1 種以上の成分を総量で 5.0% 以下含み、Mg、Li、Ca および希土類元素の中から選ばれた 1 種以上を合計で

0.001～2.0% 含み、更に Bi、Tl、Rb、Cs、Sr、Ba、Tc、Re、Os、Rh、In、Pd、Po、Sb、Hf、Au および Ga の中から選ばれた 1 種以上を総量で 0.001～0.3% 含み、残部が Cu および不純物からなり、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が 10 μ m 以上のものの単位面積当たりの個数が合計で 100 個/mm² 以下であることを特徴とする Cu 合金。

第 1 群：質量%で、それぞれ 0.001～0.5% の P および B

第 2 群：質量%で、それぞれ 0.01～5.0% の Sn、Mn、Fe、Co、Al、Si、Nb、Ta、Mo、V、W および Ge

第 3 群：質量%で、それぞれ 0.01～3.0% の Zn、Ni、Te および Se

17. 結晶粒径が 0.01～35 μ m であることを特徴とする請求項 1 から 16 までのいずれかに記載の Cu 合金。

18. 請求項 1 から 16 までのいずれかに記載の化学組成を有する Cu 合金を溶製し、鑄造して得た鑄片を、少なくとも鑄造直後の鑄片温度から 450℃ までの温度域において 0.5℃/s 以上の冷却速度で冷却することを特徴とする、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が 10 μ m 以上のものの単位面積当たりの個数が合計で 100 個/mm² 以下である Cu 合金の製造方法。

19. 請求項 1 から 16 までのいずれかに記載の化学組成を有する Cu 合金を溶製し、鑄造して得た鑄片を、少なくとも鑄造直後の鑄片温度から 450℃ までの温度域において 0.5℃/s 以上の冷却速度で冷却し、450℃ 以下の温度域で加工することを特徴とする、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が 10 μ m 以上のものの単位面積当たりの個数が合計で 100 個/mm² 以下である Cu 合金の製造方法。

20. 請求項 1 から 16 までのいずれかに記載の化学組成を有す

- る Cu 合金を溶製し、鑄造して得た鑄片を、少なくとも鑄造直後の鑄片温度から 450℃までの温度域において 0.5℃/s 以上の冷却速度で冷却し、450℃以下の温度域で加工した後、280～550℃の温度域で 10 分～72 時間保持する熱処理に供することを特徴とする、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が 10μm 以上のものの単位面積当たりの個数が合計で 100 個/mm² 以下である Cu 合金の製造方法。
- 5
- 2 1 . 450℃以下の温度域での加工および 280～550℃の温度域で 10 分～72 時間保持する熱処理を複数回行うことを特徴とする請求項 2 0 に記載の Cu 合金の製造方法。
- 10
- 2 2 . 最後の熱処理の後に、450℃以下の温度域での加工を行うことを特徴とする請求項 2 0 または 2 1 に記載の Cu 合金の製造方法。

図 1

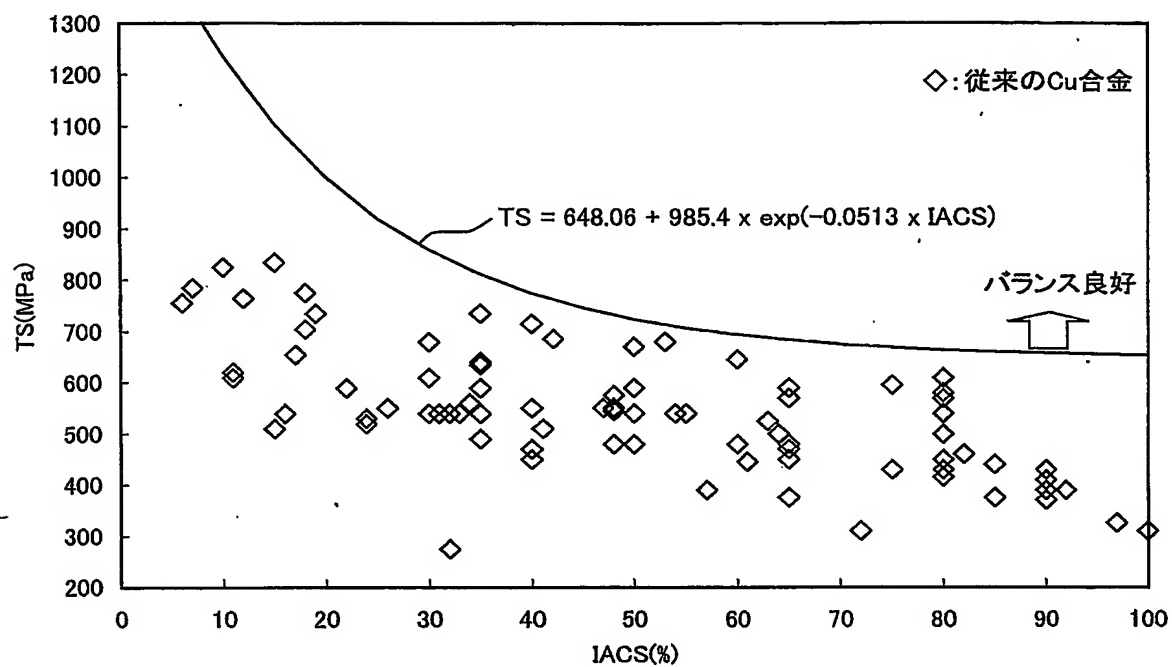


図 2

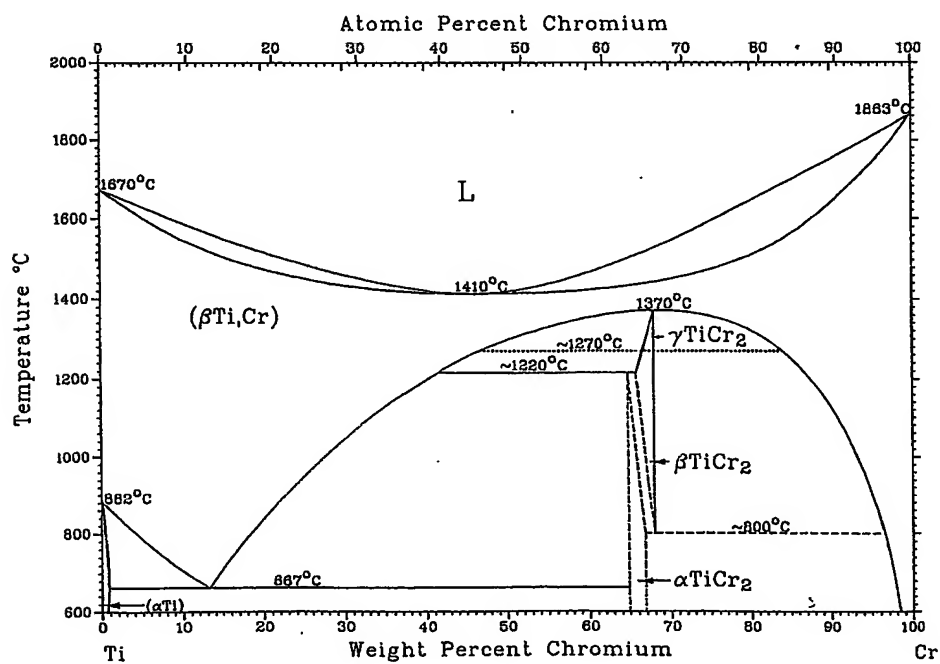


図 3

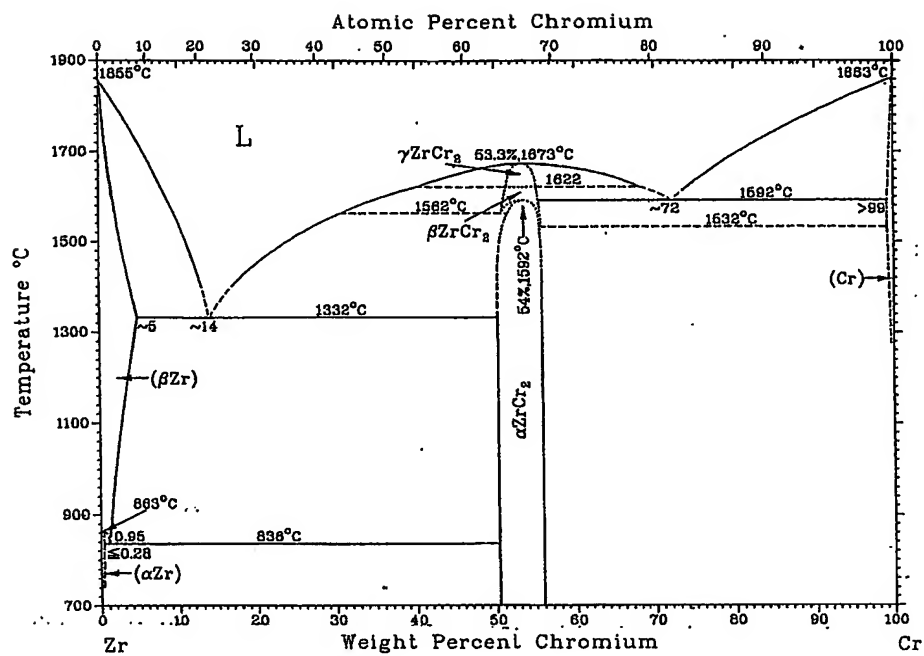


図 4

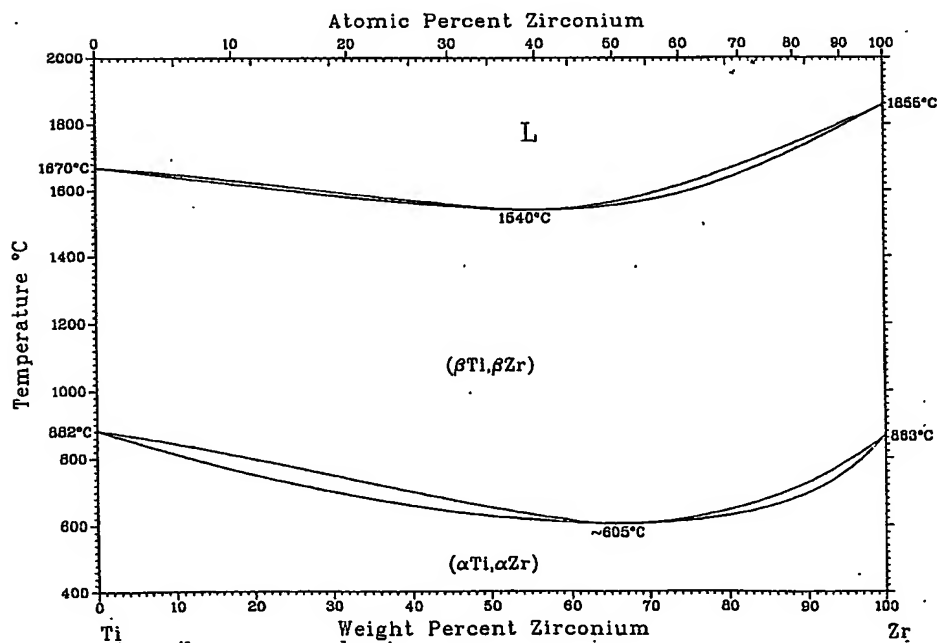


図 5

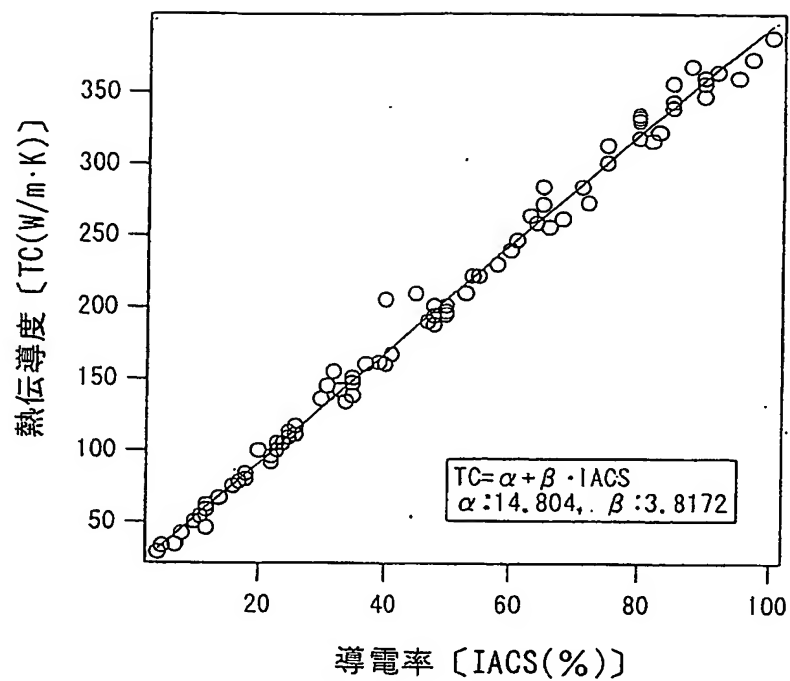
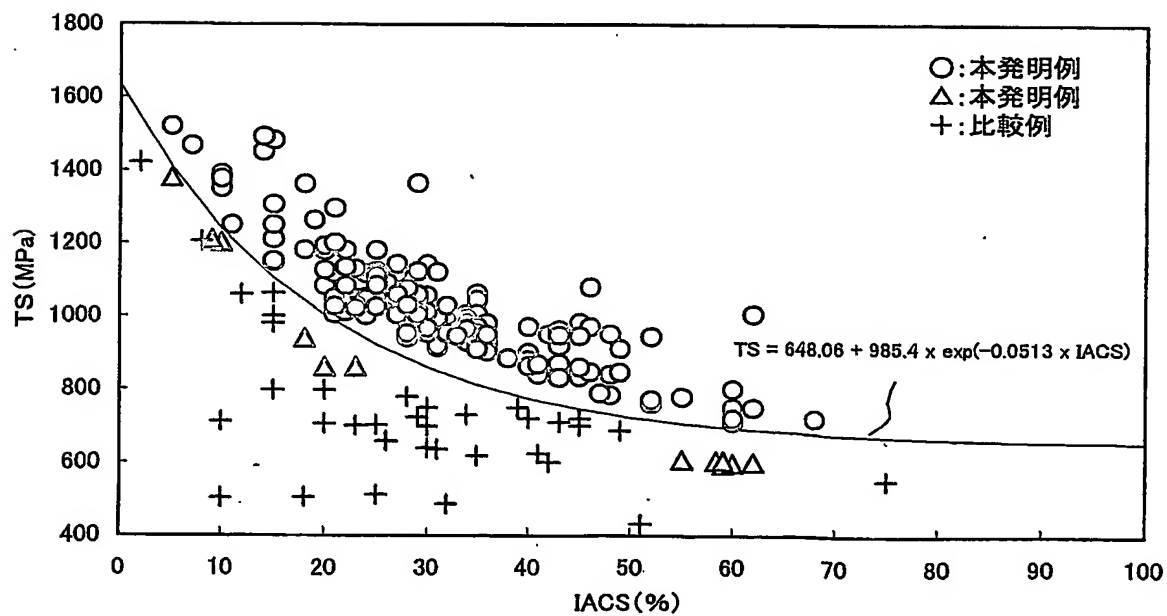
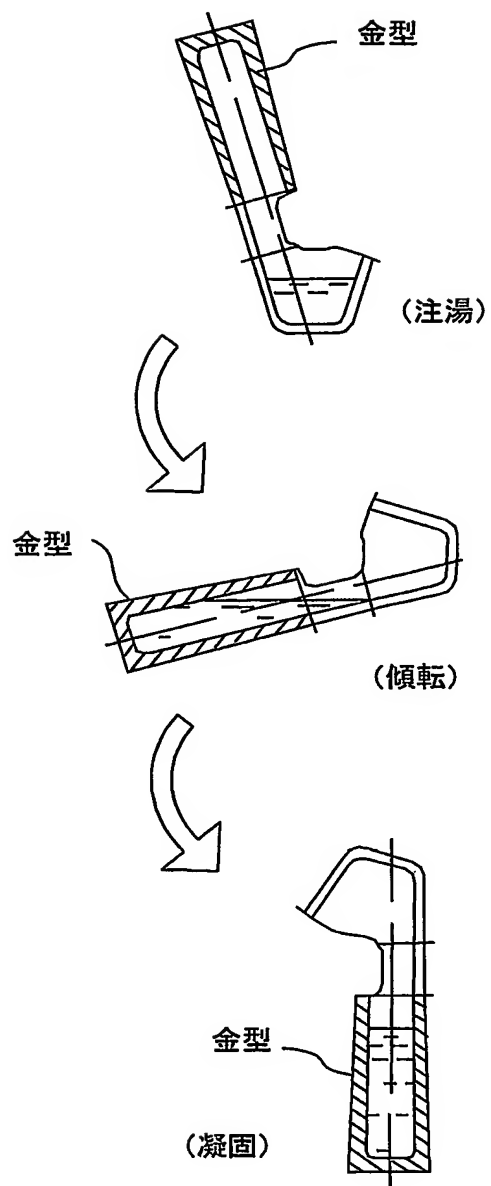


図 6



日本国特

図 7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001150

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C22C9/00, C22C9/02, C22C9/04, C22C9/05, C22C9/06, C22C9/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C22C9/00-9/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 59-193233 A (Toshiba Corp.), 01. November, 1984 (01.11.84), Full text (Family: none)	1-22
X	JP 62-70540 A (Mitsubishi Metal Corp.), 01 April, 1987 (01.04.87), Full text & GB 2181742 A	1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17-22
X	JP 4-231447 A (Japan Energy Corp.), 20 August, 1992 (20.08.92), Full text (Family: none)	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 April, 2004 (21.04.04)

Date of mailing of the international search report

11 May, 2004 (11.05.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001150

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-282156 A (Nippon Mining & Metals Co., Ltd.), 10 October, 2000 (10.10.00), Full text (Family: none)	1-16
X	JP 10-287939 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 27 October, 1998 (27.10.98), Full text (Family: none)	13-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C22C9/00, C22C9/02, C22C9/04, C22C9/05,
C22C9/06, C22C9/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C22C9/00-9/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 59-193233 A (株式会社東芝) 1984. 11. 01, 全文 (ファミリーなし)	1-22
X	JP 62-70540 A (三菱金属株式会社) 1987. 04. 01, 全文 (ファミリーなし) & GB 2181742 A	1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17- 22
X	JP 4-231447 A (日本鉱業株式会社) 1992. 08. 20, 全文 (ファミリーなし)	1-17

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 04. 2004

国際調査報告の発送日

11. 5. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

河野 一夫

4K

9833

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2000-282156 A (日鉱金属株式会社) 2000. 10. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-16
X	J P 10-287939 A (古河電気工業株式会社) 1998. 10. 27, 全文 (ファミリーなし)	13-17